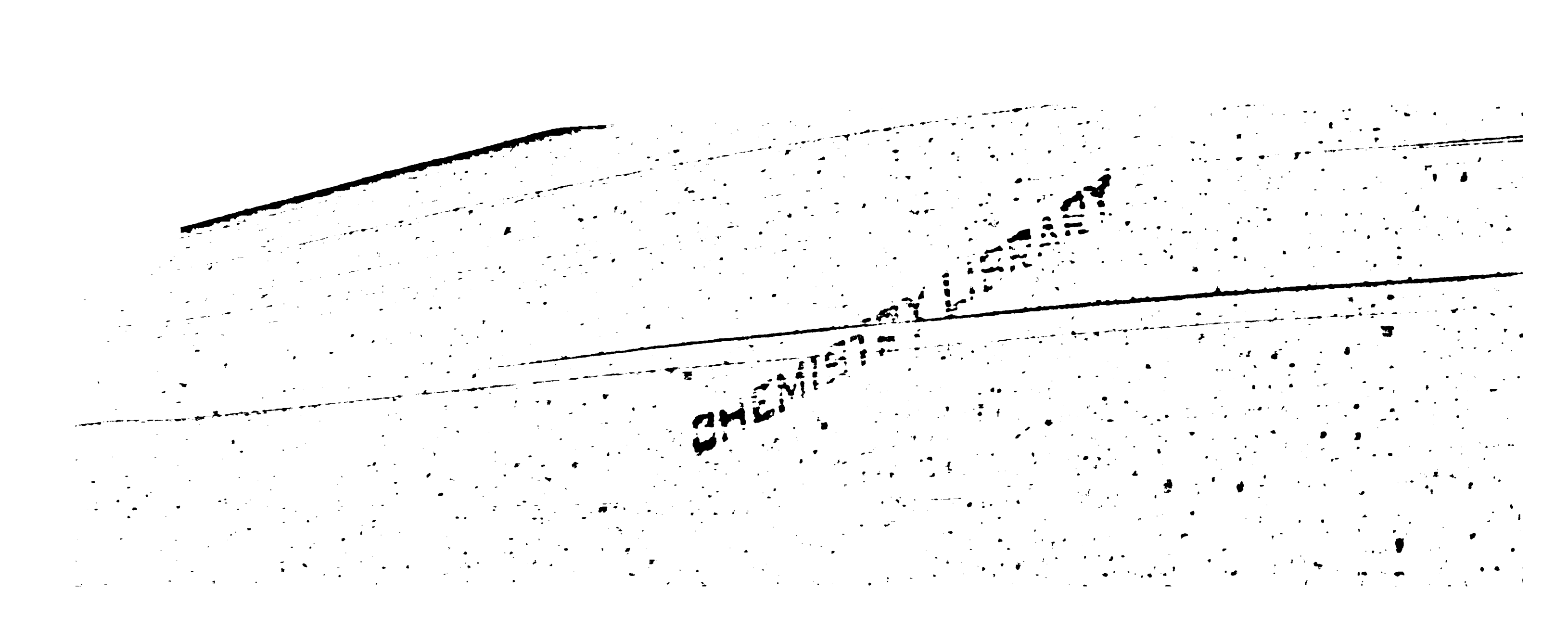






BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XIX —





BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XIX —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaissement moléculaire	**ab. mol.**
Acide	**ac.**
Densité	**D_0.**
Densité à 10°.	**D_{10}.**
Point d'ébullition	**Eb.**
Point d'ébullition à la pression de 750mm	**Eb. 750.**
Expérience (en tête)	**Exp.**
Point de fusion	**F.**
Insoluble.	**ins.**
Soluble	**sol.**
Pouvoir rotatoire.	**p. rot.**
Préparation (en tête)	**Prép.**
Pression.	**H.**
Température.	**T.**
Pour cent	**0/0.**
Pour mille.	**0/00.**
Cristal, cristaux	**crist.**
Centimètres cubes	**cc.**
Combinaison moléculaire.	**comb. moléc.**
Eau bouillante.	**eau bouil.**
Bain-marie.	**B.-M.**
Gramme	**gr.**
Liquide, liqueur	**liq.**
Mètre	**m.**
Millimètre	**mm.**
Précipité.	**ppté.**
Parties.	**p.**
Solution aqueuse.	**sol. aq.**
Solution alcoolique.	**sol. alcool.**
Valeur du pouvoir rotatoire	**α_D, α_j.**
Au-dessus de 100°.	**$>$ 100°.**
Au-dessous de 100°.	**$<$ 100°.**

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

ANNÉE 1898

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XIX.



PARIS

MASSON ET Cie, EDITEURS

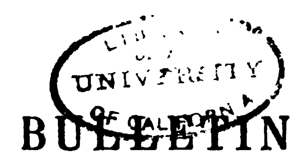
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1898

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Journal de Pharmacie et de Chimie	*Journ.de Ph.et de Ch.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Archives néerlandaises	*Arch. néerl.*
Bulletinul Societatii de Sciinte	*Bull. Soc. sci.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie	*Lieb. Ann. Ch.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktische Chemie	*Journ. f. prakt. Ch.*
Journal de la Société physico-chimique russe	*Journ.Soc.phys.chim.R.*
Zeitschrift für physiologische Chemie	*Zeit. phys. Ch.*
Zeitschrift für physikalische Chemie	*Zeit. physik. Ch.*
Zeitschrift für analytische Chemie	*Zeit. anal. Ch.*
Zeitschrift für anorganische Chemie	*Zeit. anorg. Ch.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Zeit. ang. Ch.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen	*Tsch. min. Mitt.*
Chemische Industrie	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society	*Chem. Soc.*
The journal of the American chem. Society	*Am. chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. News.*
American chemical Journal	*Am. chem. Journ.*
American Journal of science	*Am. J. of. sc.*
Society of chemical Industry	*Soc. chem. Ind.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. chim. ital.*
Atti della reale Academia dei Lincei	*Lincei.*
La riforma chimica	*Rif. chim.*



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 DÉCEMBRE 1897.

Présidence de M. Tanret.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. Le président fait part de la mort de M. Dollfus, l'un des membres bienfaiteurs de la Société.

M. le Président annonce encore à la Société la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. A. Joly, membre de son Conseil, décédé le 3 décembre, à l'âge de 51 ans. Il ajoute :

« Joly était souffrant et déjà touché par le mal qui devait l'emporter quand, par une froide et brumeuse soirée, il vint à l'avant-dernière séance du Conseil, obligé qu'il se tenait d'accomplir jusqu'au bout le mandat que vous lui aviez confié. Car notre collègue était l'homme du devoir; c'était l'homme droit par excellence et nous savions tous que sous un dehors un peu sévère se cachait une âme ardente, par-dessus tout amie de la justice et désireuse de la vérité.

« Joly était un des représentants les plus autorisés de la chimie minérale et honorait hautement notre Société : aussi ses collègues du Conseil avaient-ils décidé de vous le proposer pour la vice-présidence au prochain renouvellement du bureau. Ce nous est donc une raison de plus de partager avec sa compagne et ses enfants désolés leur douleur et leurs regrets.

« Les premiers travaux de A. Joly ont porté sur le niobium, le tantale et le titane. Après avoir étudié de nombreux niobates et

tantalates obtenus par voie sèche; il prépara les fluoxytantalates d'ammonium, isomorphes des composés correspondants du niobium et les azotures de niobium, de tantale et de titane qu'il réussit à transformer en carbures cristallins en déplaçant à haute température leur azote par du carbone.

« En réduisant l'acide borique par l'aluminium dans des creusets de charbon, Deville et Wöhler avaient obtenu leur bore adamantin constitué par des cristaux de divers borures d'aluminium et d'une combinaison de borure d'aluminium et de carbure de bore. Joly y trouva encore du carbure de bore qui se forme surtout à une température élevée longtemps soutenue. Il purifia ce carbure de bore cristallisé en le traitant par l'acide azotique bouillant qui ne l'attaque pas, mais dissout les autres cristaux qui l'accompagnent.

« Les recherches de Joly sur les acides du phosphore et de l'arsenic ont été particulièrement fructueuses. Grâce à un indicateur précieux de la neutralité chimique qu'il eut la bonne fortune de trouver, l'hélianthine ou méthylorange, qui vire au rouge avec les acides libres seuls, mais non avec les sels acides, il put titrer une solution aqueuse d'acide phosphorique et préparer l'acide hypophosphorique cristallisé que Salzer n'avait eu qu'en solution et mélangé des produits de sa décomposition.

« En neutralisant, en présence de méthylorange, les acides qui proviennent de l'oxydation du phosphore à l'air humide, il obtint de l'hypophosphate monobarytique pur. Or, celui-ci, décomposé par un poids équivalent d'acide sulfurique, donne une solution d'acide hypophosphorique qui cristallise dans le vide sec.

« En employant ce méthylorange concurremment avec le calorimètre, Joly put suivre les transformations de l'acide hypophosphorique sous l'influence de l'eau, de même que celle des phosphates monobasiques et bibasiques alcalino-terreux.

« En plus de l'acide hypophosphorique normal $P^2O^6H^4$, on lui doit encore un hydrate de cet acide $P^2O^6H^4 + H^2O$; un procédé commode de préparer l'acide orthophosphorique pur ; un nouvel hydrate de cet acide $2PO^4H^3.H^2O$ isomorphe avec l'hydrate correspondant de l'acide arsénique déjà connu, tandis que l'acide arsénique normal AsO^4H^3 n'est pas isomorphe avec l'acide orthophosphorique correspondant ; et plusieurs combinaisons aussi de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique.

Je mentionnerai aussi ses études sur les hypophosphates, les phosphates et les arséniates, dont une partie a été faite en collaboration avec MM. Dufet et Sorel.

« Joly vit encore que l'acide borique est neutre vis-à-vis le méthyl-

orange, de sorte qu'on peut titrer les acides forts au moyen d'une solution de borax qui n'agit ainsi que par son alcali sur le méthyl-orange et inversement titrer les borates alcalins et alcalino-terreux avec des acides forts.

« Ses recherches sur les métaux du groupe du platine et surtout sur le ruthénium, le plus rare de tous, sont également classiques. Il les entreprit avec Debray, puis, à la mort de son maitre, il les continua seul.

« Comme pour obtenir le ruthénium pur ils passaient par l'acide hyperruthénique ou peroxyde de ruthénium volatil, il leur fallut, au préalable, étudier la stabilité de ce corps. Ils virent que ce peroxyde décomposable à 107° en O et bioxyde peut être préparé vers 1000° dans un courant rapide d'oxygène si on refroidit brusquement le produit de la réaction.

« En traitant le peroxyde de ruthénium par la potasse caustique, ils obtinrent, selon les proportions, des mélanges, du ruthénate et de l'hyperruthénate analogues comme composition aux manganates et permanganates alcalins et transformables comme eux l'un dans l'autre.

« Le ruthénium donna également plusieurs oxydes intermédiaires qui forment des sels avec les alcalis comme le peroxyde de manganèse qui forme des manganites.

« Joly montra que le sel qui avait été pris jusqu'alors pour du chlororuthénate de potassium ne correspondait pas au chloroplatinate, mais que, dans sa composition, il entrait de l'azote et de l'oxygène. C'était la découverte d'une nouvelle classe de composés qui renferment un radical trivalent formé de ruthénium et de bioxyde d'azote; corps remarquablement stables qui résistent à l'action de l'eau, des bases, des acides et ne peuvent être détruits qu'à une température supérieure à 300°. Ces composés de ruthénium *nitrosé* donnent avec l'AzH^3 plusieurs séries de combinaisons bien définies. Avec l'osmium et l'iridium Joly obtint des séries parallèles de composés nitrosés.

« Le sesquichlorure de ruthénium $RuCl^3$ est bien différent du chlorure nitrosé. Il est insoluble dans l'eau mais non dans l'alcool absolu. Cette dernière solution, d'un violet pourpre intense, tourne au bleu au contact de l'eau par suite de la transformation du chlorure anhydre en oxychlorure.

« En dissolvant à 60° le sesquichlorure de ruthénium dans l'AzH^3 aqueuse on obtient un oxychlorure ammoniacal dont le pouvoir colorant est comparable à celui de la fuchsine : c'est le rouge de ruthénium.

« Joly, vit avec M. Vezès, que par une addition d'un excès d'azotite alcalin dans la solution de sesquichlorure des métaux du platine il se forme des azotites doubles que leurs solubilités différentes permettent de séparer les uns des autres. Avec M. Leidié il appliqua ces précipitations concurremment avec l'électrolyse, à l'analyse des alliages des métaux du platine et à la purification de ces métaux. Ayant alors entre les mains des métaux purs il reprit la détermination des poids atomiques du ruthénium et de l'iridium et, avec M. Leidié, du palladium.

« Nous devons ainsi à Joly une revision complète des métaux du platine. J'ajouterai que le premier il réussit à fondre au four électrique le ruthénium et l'osmium, les deux métaux les plus réfractaires du groupe. »

Sont nommés membres résidents :

M. Dienert, 8, place de la Mairie, à Saint-Mandé ;

M. Jaboin, pharmacien, 27, rue Miromesnil.

Est nommé membre non résident :

M. Lacaze, professeur, 21, rue de la Croix, à Saint-Etienne.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Robin, pharmacien, 22, boulevard Saint-Germain, présenté par MM. Béhal et Valeur ;

M. Mooser (Werner), 50, rue des Bernardins, à Paris, présenté par MM. de Clermont et Leteur ;

M. Bencker (Camille), 129, rue Martre, à Clichy (Seine), présenté par MM. Leteur et de Clermont ;

M. Tissier, 10, rue Florian, présenté par MM. Friedel et Chabrié;

M. Guillemot, 7, avenue Beaucourt et 248, rue du Faubourg-Saint-Honoré, présenté par MM. Friedel et Chabrié ;

M. Herrenschmidt, 66, rue des Marais, présenté par MM. Friedel et Chabrié ;

M. Jean, 155, boulevard Montparnasse, présenté par MM. Friedel et Chabrié ;

M. Riche, 6, rue Hallé, présenté par MM. Friedel et Chabrié ;

M. Guillaume, 24, rue Raynouard, présenté par MM. Friedel et Chabrié ;

M. Roy, 10, rue de Siam, présenté par MM. Friedel et Chabrié ;

M. Lauzenberg, 34, rue des Lyonnais, présenté par MM. Friedel et Chabrié ;

M. Morel, 38, boulevard Saint-Marcel, présenté par MM. Friedel et Chabrié ;

M. Tribot, 54, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, présenté par MM. Friedel et Chabrié;

M. Sauvalle, 3, rue Crétet, présenté par MM. Friedel et Chabrié;

M. Untrau, 72, boulevard Ornano, présenté par MM. Friedel et Chabrié;

M. Reynès, 34, rue Saint-Jacques (hôtel des Thermes), présenté par MM. Friedel et Chabrié.

Est proposé pour être membre non résident :

M. Teplof, colonel du génie impérial russe, 15, rue Vladimirskaïa, présenté par MM. Corvisy et Béhal.

La Société a reçu :

Un livre intitulé : *Formulaire physicochimique*, par M. Donato Tommasi;

La fabrication électrolytique de la soude du chlore des liqueurs de blanchiment et des chlorates, par M. le Dr Lunge, professeur à l'école polytechnique de Zurich, don du traducteur.

La Société a reçu avis du ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts que le Congrès des sociétés savantes sera ouvert à la Sorbonne le mardi 12 avril 1898, à 2 heures précises.

Les membres de la Société qui désirent présenter leurs travaux au Congrès sont priés de se faire inscrire au secrétariat.

M. Alb. Colson rappelle qu'il a rapproché la décomposition des sulfates par le gaz chlorhydrique des dissociations hétérogènes. Il annonce que la décomposition du phosphate trisodique cristallisé par le gaz carbonique, et celle des métaphosphates alcalins par le gaz HCl, rentrent dans la même catégorie de phénomènes.

De tels phénomènes étant complètement comparables à la formation des vapeurs saturées, M. Colson conclut que la *réversibilité du phénomène n'est possible que si le départ de l'acide gazeux se fait avec absorption de chaleur*. Il explique ainsi pourquoi, par exemple, l'acide acétique n'a aucune action sur les sulfates vers 120°.

Toutefois, la condition de réversibilité ci-dessus indiquée n'est pas suffisante. M. Colson cite des exemples où une réaction secondaire détruit l'un des corps nécessaires à la réaction inverse. Le gaz HCl transforme PO^4Na^3 en dérivés pyrophosphoriques. La réaction d'H^2S sur SO^4Ag^2 est un autre exemple prouvant que, dans la réaction

$$SO^4Ag^2 + H^2S = SO^4H^2 + Ag^2S,$$

l'acide sulfurique est détruit, même à froid, par H^2S :

$$3SO^4H^2 + H^2S = 4SO^2 + 4H^2O.$$

La réaction de H^2S sur les phosphates d'argent donne lieu à d'autres particularités que l'auteur étudie.

M. Boudouard indique les résultats qu'il a obtenus en étudiant certains sels de cérium. L'eau oxygénée, ajoutée à chaud à de l'acétate de cérium, sépare une terre dont le poids atomique du métal correspondant varie de 137,15 à 137,6, tandis que la partie non précipitée donne des poids atomiques variant de 133,75 à 139,9, variations de même ordre que celles obtenues avec les sulfates doubles de cérium et de potassium (de 133,0 à 138,75) et avec l'acétate de cérium (135,1 à 140,7).

MM. Wyrouboff et Verneuil pensent qu'il n'y a pas lieu de continuer avec M. Boudouard une polémique sans utilité, en présence d'affirmations contraires que tout le monde peut vérifier. Ils ajoutent qu'ils attendent que M. Boudouard présente à la Société non seulement des chiffres, mais un échantillon de son nouveau cérium, en indiquant les caractères chimiques qui le distinguent du cérium qu'ils connaissent et qui a un poids atomique invariable.

M. Urbain étudie les spectres des différents composés des didymes par réflexion, il a obtenu les résultats les plus remarquables avec les oxychlorures qui présentent une série de lignes fines pouvant être repérées très aisément, tandis que l'on obtient en dissolution des bandes estompées difficiles à déterminer exactement. Cette méthode permet d'opérer sur des quantités très faibles de matière.

M. Mouneyrat expose à la Société les résultats de ses recherches sur les dérivés halogénés des carbures :

1° Le brome agissant sur $CHBr^2$-$CHBr^2$, en présence de $AlBr^3$ donne de bons rendements en (CBr^3-CBr^3). On a ce même corps en partant de CH^2Br-CH^2Br, mais les rendements sont moins bons ;

2° Le brome agissant sur CCl^3-CCl^2H, en présence de $AlCl^3$, donne de très bons rendements en $C^2Cl^4Br^2$;

3° $AlCl^3$ agissant à chaud (90-95°) sur CCl^3-CCl^2H donne des rendements théoriques en $CCl^2=CCl^2$, on peut en conclure que le chlorure d'aluminium, jouit de la propriété de créer des *chaînes éthyléniques* et que c'est grâce à cette propriété qu'il est chlorurant ou bromurant ;

4° $AlBr^3$ agissant à 110-115° sur CH^2Br-CH^2Br donne de l'acéty-

lène, le bromure d'aluminium crée donc lui aussi des chaînes éthyléniques ou acétyléniques, suivant qu'on a un ou deux atomes d'halogènes côte à côte (1-2) dans la molécule; c'est grâce à cette propriété qu'il est bromurant ;

5° CCl^3-CCl^2H chauffé seul à 230°, en tubes scellés, perd HCl et donne $CCl^2 = CCl^2$.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1897.

Présidence de M. P. TH. MULLER.

M. A. HALLER, dans le tome Ier du 2e supplément du *Dictionnaire de Wurtz* (p. 1506), a signalé la préparation de l'éther bromocyanacétique, liquide bouillant à 112° sous une pression de 20 mm. et son action sur l'éther cyanacétique Il se forme dans ces conditions le même dérivé $C^{10}H^{10}Az^2O^4$ que celui qui prend naissance quand on traite par une solution benzénique ou éthérée d'iode de l'éther cyanacétique sodé pulvérisé.

Ce composé forme des cristaux nacrés fondant à 120-121° et paraît se former d'après l'équation :

$$\begin{array}{l} CAz \\ / \\ CHNaCOOC^2H^5 \\ CHNaCOOC^2H^5 \\ \backslash \\ CAz \end{array} + 2I^2 = 2NaI + 2IH + \begin{array}{l} CAz \\ / \\ C\text{-}COOC^2H^5 \\ \| \\ C\text{-}COOC^2H^5 \\ \backslash \\ CAz \end{array}.$$

Ce corps serait donc de l'éther dicyanomaléique ou dicyanofumarique et prendrait naissance dans les mêmes conditions que le dicyanostilbène obtenu par MM. Abbott, Michael et Jeanprêtre, dans l'action de l'éthylate de sodium sur le cyanure de benzyle chloré.

Dans un récent mémoire très remarquable de M. Nef (1) sur la chimie du méthylène, l'auteur signale des recherches en cours d'exécution sur le même sujet. Il fait en outre observer que le bro-

(1) *Annalen der Chemie*, 1897, t. **298**, p. 258 560.

mure de cyanogène, en agissant sur les éthers acétoacétique, malonique et cyanacétique sodés, se comporte tout autrement que le chlorure de cyanogène et donne naissance à l'acide cyanhydrique et aux éthers diacétosuccinique, acétylène tétracarbonique et dicyanofumarique. Qu'il nous soit permis de rappeler à cette occasion, qu'en présence du camphre sodé, l'*iodure de cyanogène* se comporte encore autrement et donne naissance à du camphre iodé.

M. G. Favrel. — *Sur le cyanoxalate de méthyle.* Le cyanoxalate d'éthyle a été signalé par MM. Ossi, Kowski et Barbaglia, qui n'ont donné ni le mode de préparation, ni l'analyse de ce corps. Il paraît, d'ailleurs, ne pas avoir été préparé dans un état absolument pur. Le cyanoxalate de méthyle peut être obtenu à l'état de pureté et cristallisé. Il suffit de faire réagir au bain-marie, pendant 12 heures, du cyanure d'argent sec sur la proportion équimoléculaire de chloroxalate de méthyle dissous dans la moitié de son poids de benzine. Le résidu, traité par l'éther anhydre, fournit, par évaporation, des cristaux qui, après purification, fondent à 69-70°.

Le cyanoxalate de méthyle est décomposé par l'eau en acide cyanhydrique et acide oxalique. La phénylhydrazine, au lieu de donner avec ce corps l'hydrazone correspondante, fournit l'hydrazide

$$\begin{array}{l} C^6H^5AzH\text{-}AzH\text{-}C=O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad COOCH^3 \end{array}$$

avec départ d'acide cyanhydrique. Cette hydrazide fond à 148-149° et est identique à celle obtenue par l'action du chloroxalate de méthyle sur la phénylhydrazine.

M. Férée, ayant préparé une centaine de grammes d'amalgame de calcium solide, à 13 0/0 de calcium, a repris les expériences de M. Maquenne (1) sur l'azoture de calcium. En chauffant ce produit dans un courant d'azote pur, il obtient une masse grisâtre, amorphe, devenant incandescente lorsqu'on projette sur elle quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique étendu. La constitution moléculaire de ce produit correspond à Az^2Ca^3. En effet, deux dosages du Ca ont donné les nombres 80,450 et 80,580, et deux dosages d'azote 18,22 ; les nombres théoriques pour Az^2Ca^3 sont respectivement 80,081 et 18,92.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1892, p. 366.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Mesures osmotiques; par M. A. PONSOT.

J'ai mesuré la hauteur osmotique de deux solutions très étendues de sucre de canne de la manière suivante :

Une solution sucrée est placée dans un vase à paroi semi-perméable plongé dans l'eau pure; le vase est fermé par un bouchon traversé par un tube de verre qu'on dispose verticalement.

Dans ce tube la solution existe jusqu'à une certaine hauteur, on cherche la hauteur correspondant à l'équilibre osmotique.

Mes premiers résultats ont été communiqués à la Société dans la séance du 23 juillet 1897.

1re solution (1gr,235 par litre, à 11°,8).

Vase A, hauteur osmotique	....	890mm
Vase B,	—	861 et 867mm
Vase A,	—	846mm à 0°,8

2e solution (0gr,6175 par litre, à 11°,8).

Vase B, hauteur osmotique	444 et 433mm

Ils ont été complétés depuis par les suivants :

1re solution (à 11°,8).

Vase A, hauteur osmotique	..	870 et 873mm
Vase B,	— ...	867, 869, 873 et 867mm
Vase C,	— ...	867mm

La hauteur théorique calculée (comme si le sucre était à l'état de gaz parfait) est de 870 mm.; cette hauteur est à peu près égale à la moyenne des hauteurs expérimentales.

Conclusions. — 1° Pour les solutions très étendues, le coefficient *i* de la relation de Van't Hoff est très voisin de l'unité, comme d'ailleurs pour les solutions plus concentrées (d'après Pfeffer et Naccari);

2° On doit rejeter l'hypothèse d'une dissociation du sucre dans ses solutions aqueuses très étendues (de M. Raoult). A ce point de vue, mes résultats cryoscopiques sont confirmés ;

3° *Constante cryoscopique de l'eau* (voir *Bull. de la Soc. chim.*, t. **17**, p. 404). — Mes mesures osmotiques donnent pour *i* une valeur de 1 à 11°,8. La seule mesure que j'ai effectuée à 0°,8 me donne $i = 1{,}011$.

Avec mes mesures cryoscopiques donnant 18,77 comme abaissement moléculaire limite, si on admettait la constante cryoscopique calculée avec les nombres de ma thèse, soit 18,696, *i* serait égal à 1,004.

Je crois pouvoir conclure qu'en adoptant 18,70 comme constante cryoscopique de l'eau, l'erreur est inférieure à 1/200 de cette valeur.

Je ferai remarquer en terminant que les nouveaux résultats de M. Raoult concordent avec les miens.

N° 2. — Sur les sables monazités de la Caroline du Nord; par M. O. BOUDOUARD.

Les sables monazités sont constitués par un phosphate des terres rares (cérium, didyme, lanthane, yttrium); ils contiennent aussi de la thorine, de la zircone, de l'oxyde de titane et de la silice en proportions variables. Le minerai se présente sous l'aspect de paillettes cristallisées ayant une couleur variant du jaune pâle au brun jaunâtre. La valeur économique est principalement due à la thorine qu'il contient; cet oxyde est en effet employé dans l'éclairage au gaz par incandescence (1).

Les sables monazités existent en quantité assez considérable dans le Brésil, la Sibérie, la Caroline du Nord et du Sud. Les gisements de la Caroline du Nord sont situés dans les comtés de Burke, Mac Dowell, Rutherford et Cleveland. Ils se rencontrent dans les sables des lits de rivière, associés à d'autres minéraux tels que le quartz, le feldspath, l'hornblende, la magnétite, le zircon, le rutile, le corindon, etc. Ils se rattachent aux gneiss, aux schistes cristallisés, dont ils sont un constituant accessoire; ils proviennent de la désagrégation de ces roches et se déposent dans les rivières; ils se séparent ensuite en vertu du courant des eaux et des différences de poids spécifiques. Les portions les plus riches des dépôts fluviaux se trouvent dans les eaux supérieures.

Comme la quantité de thorium pour cent varie suivant les échantillons, la valeur du minerai est proportionnelle à cette teneur en thorium; aussi doit-elle être déterminée par des analyses chi-

(1) *Chem. News*, 11 avril 1895.

miques demandant beaucoup de soin. Accidentellement on rencontre des sables monazités ne renfermant pas de thorium. Les sables les plus riches de la Caroline du Nord sont situés près do Brindletown (comté do Burke) et dans la région septentrionale du comté de Cleveland. Les sables de Brindletown contiennent de 4 à 6.6 0/0 de thorine, et ceux de Shelley (comté de Cleveland) 2.76 0/0.

Les sables monazités de la Caroline du Nord ayant été l'objet de mes études durant ces trois dernières années, j'ai été conduit à en faire l'analyse quantitative. Cette analyse présente beaucoup de difficultés à cause de la composition complexe du minerai et de l'absence de procédés de séparation bien nets; on est souvent obligé de répéter un même traitement à plusieurs reprises pour être certain d'avoir isolé un élément ou un groupe d'éléments.

J'ai opéré sur 20 gr. de minerai finement pulvérisé, qui ont été mélangés à 40 gr. de carbonate de soude; le tout a été chauffé à fusion tranquille, et la masse refroidie a été reprise par l'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentassent plus de réaction alcaline. Cette liqueur a été utilisée pour doser l'acide phosphorique et la silice ayant pu être solubilisée par le fait de la fusion.

Le résidu insoluble dans l'eau a été traité par la moitié do son poids d'acide sulfurique; on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, et la masse pulvérisée est reprise par l'eau froide (il est nécessaire de recommencer cette attaque plusieurs fois). On s'assure de la pureté de la silice restée inattaquée en la transformant en fluorure de silicium volatil par l'acide fluorhydrique, en présence d'acide sulfurique. Je n'ai jamais pu arriver à une attaque complète; j'ai toujours obtenu une certaine quantité de minerai résistant à tous les réactifs; je le ferai figurer dans le résumé de l'analyse quantitative sous le nom de *résidu insoluble*.

La solution aqueuse des sulfates a été additionnée de sulfate de sodium, et après un contact suffisamment prolongé (au moins 24 heures), le précipité de sulfate double est recueilli et lavé avec une solution saturée froide de sulfate de sodium : on a ainsi les *terres du groupe cérique*. Ce sulfate double est décomposé à chaud par la soude caustique, et les oxydes, après lavage, sont transformés en nitrates. Le mélange de nitrates est fondu avec 5 parties de nitrate de potasse, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 340°; lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé, on laisse refroidir et on reprend par l'eau : le cérium est recueilli à l'état de bioxyde, et dans les eaux de lavage, on précipite le lanthane et le didyme par l'ammoniaque. Il est difficile de séparer ces deux terres d'une façon rapide : la fusion des nitrates à 460° permet en

effet d'obtenir de l'oxyde de lanthane pur, mais une portion du lanthane n'en reste pas moins avec le sous-nitrate de didyme qui se sépare avant 460°.

Les eaux-mères des sulfates doubles de sodium sont précipitées par l'ammoniaque : le liquide clair contient les *métaux alcalino-terreux*, sauf le magnésium, et les *alcalins*.

Les oxydes précipités, après lavage, sont dissous dans l'eau régale; on fait bouillir un certain temps : le *titane* se précipite à l'état d'acide métatitanique. Dans la liqueur neutralisée, on ajoute un excès d'acide oxalique qui permet la séparation à l'état d'oxalates du *thorium* et des *terres du groupe yttrique*. Le thorium donnant un sulfate double de potassium, il est facile de l'isoler des terres yttriques.

Le liquide clair contient le *zirconium*, le *fer*, *l'aluminium*, le *glucinium*, le *magnésium* et le *titane* qui a pu ne pas se précipiter à l'état d'acide métatitanique.

Le zirconium et le titane sont séparés à l'état d'hyposulfite; le premier est isolé du second par le sulfate de potassium qui donne un sulfate double de potassium et de zirconium.

Le fer, l'aluminium et le glucinium sont précipités par l'ammoniaque en présence de chlorhydrate d'ammoniaque; les oxydes sont mis en digestion avec du carbonate d'ammoniaque pour enlever le glucinium. Enfin le magnésium est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Une analyse de sables monazités ainsi conduite a donné les résultats suivants.

Silice (SiO^2)	9.56
Acide titanique (TiO^2)	6.63
Acide phosphorique (P^2O^5)	39.48
Thorine (ThO^2)	2.42
Zircone (ZrO^2)	5.75
Cérium (CeO^2)	12.50
Didyme + lanthane ($Di^2O^3 + La^2O^3$)	8.07
Bases yttriques (M^2O^3)	0.48
Oxyde de fer (Fe^2O^3) / Alumine (Al^2O^3)	9.85
Glucine (Gl^2O^3)	traces
Magnésie (MgO)	3.74
Chaux (CaO)	traces
Gaz	0.20
Résidu insoluble	1.55
Total	100.23

Quelques chimistes font une différence entre la signification des mots *sables monazités* et *monazite;* d'après eux, la monazite n'est qu'une partie intégrante des sables monazités. Je citerai, à ce propos, les résultats d'une analyse, mentionnés dans le *Chemiker Zeitung* du 5 août 1896 :

Oxyde de fer	3.50
Acide titanique	4.67
Silice	6.40
Monazite	85.43
Total	100.00

N° 3. — Quinones et hydroquinones. Thermochimie ; par M. Amand VALEUR.

Les quinones et les hydroquinones ont été peu étudiées au point de vue thermochimique ; seules, la quinone ordinaire et l'hydroquinone ont fait l'objet de déterminations de ce genre. J'étudie dans cette note quelques homologues de ces corps.

Quinone ordinaire ou benzoquinone. — Les nombres donnés jusqu'ici pour la chaleur de combustion de 1 gr. de substance sont 6102^{cal}. (Berthelot et Recoura, *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. **13**, p. 309 ; 1888) et 6061^{cal} (Berthelot et Louguinine, *ibid.* p. 333). M. Berthelot adopte la moyenne entre ces deux nombres, soit 656^{cal},8 par molécule. La moyenne de mes déterminations pour 1 gr. a été de 6091^{cal},2, nombre compris entre les deux précédents ; il n'y a donc pas lieu de modifier le nombre 656^{cal},8. Chaleur de formation pour les éléments : + 47^{cal},0.

Toluquinone. — Ce composé a été préparé par oxydation de l'o.-toluidine et purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude (point de fusion 68°). La combustion de 1 gr. de substance a donné : 6590^{cal},2, 6606^{cal},2, 6597^{cal},7, 6601^{cal},2, soit 6598^{cal},8 en moyenne. On en déduit, pour une molécule, $C^7H^6O^2 = 122$.

	cal
Chaleur de combustion à volume constant	805,05
— — à pression constante	805,3

Chaleur de formation à partir des éléments (C diamant, H, O) : Q = + 61^{cal},8.

Thymoquinone. — Le produit, après plusieurs cristallisations dans l'alcool aqueux, fond à 45° et donne des chiffres corrects à l'analyse. On a trouvé : chaleur de combustion de 1 gr. à volume

constant : 7773^{cal},6, 7761^{cal},5, 7759^{cal},7 ; moyenne 7764^{cal},9, d'où pour une molécule $C^{10}H^{12}O^{2} = 164$:

Chaleur de combustion à volume constant		1273^{cal},4
—	— à pression constante	1274,6

ce qui donne, pour chaleur de formation, à partir des éléments, + 82^{cal},4.

Hydroquinone ordinaire. — Ce corps a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude. On a trouvé pour la combustion de 1 gr. : 6238^{cal},9 ; 6213^{cal},0 ; 6238^{cal},8 ; 6224^{cal}7 ; moyenne : 6228^{cal},8. En rapportant à la molécule, on trouve :

Chaleur de combustion à pression constante .... 685^{cal},4

nombre qui concorde aussi exactement que possible avec le nombre 685^{cal},5, précédemment trouvé par MM. Berthelot et Louguinine. (*Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. **13**, p. 335 ; 1888).

Formation par les éléments : + 87^{cal},3

Hydrotoluquinone. — Ce diphénol, préparé par réduction de la quinone et purifié par cristallisations répétées dans le benzène, fond à 126°. La combustion de 1 gr. a donné les nombres suivants : 6744^{cal},9 ; 6738^{cal},9 ; 6750^{cal},3 ; moyenne 6744^{cal},7. En rapportant à la molécule $C^{7}H^{8}O^{2} = 124$, on trouve :

Chaleur de combustion à volume constant		836^{cal},3
—	— à pression constante	836,9

ce qui donne : + 99^{cal},2 pour la chaleur de formation à partir des éléments.

Hydrothymoquinone. — Après cristallisation dans l'alcool aqueux, ce corps fond à 139°. La combustion donne, pour 1 gr., 7877^{cal},4 ; 7875^{cal},4 ; 7887^{cal},6 ; soit 7880^{cal},1 en moyenne. D'où, pour une molécule, $C^{10}H^{14}O^{2} = 166$:

Chaleur de combustion à volume constant		1308^{cal},1
—	— à pression constante	1308,6

ce qui donne, pour la chaleur de formation, à partir des éléments : + 117^{cal},6.

Si l'on considère les nombres précédents, on remarque que la différence entre les chaleurs de formation de la toluquinone et de quinone ordinaire est considérable (14^{cal},8), alors qu'entre le benzène et le toluène on trouve seulement 6^{cal},4.

C'est un fait qui n'est pas spécial à la série des quinones, mais qu'on retrouve aussi dans la classe des phénols, des amines, etc., où la différence entre les chaleurs de formation du premier et du second terme atteint une valeur encore plus grande ($19^{cal},5$, entre phénol et o -crésylol, $17^{cal},1$ entre aniline et o.-toluidine).

Mais si l'on néglige les premiers termes de chaque série, on constate qu'entre les phénols et les quinones les relations d'homologie sont parallèles ; ainsi l'on a, pour les chaleurs de formation :

	Cal	
o.-Crésylol	56,3	différence 19,7
Thymol	76,0	

De même :

Toluquinone	61,8	différence 20,6
Thymoquinone	82,4	

De sorte que la différence entre les chaleurs de formation d'une quinone et du phénol correspondant (les premiers termes exceptés) paraît être un nombre sensiblement constant : 6^{cal} environ.

Je me propose de vérifier si cette relation s'applique à d'autres quinones des séries benzénique et naphtalénique.

Enfin, on déduit des déterminations qui précèdent les équations thermiques suivantes, qui expriment la réduction des quinones en hydroquinones.

	Cal
Quinone ordinaire + H^2 = hydroquinone	+40,3
Toluquinone + H^2 = hydrotoluquinone	+37,4
Thymoquinone + H^2 = hydrothymoquinone	+35,0

Le dégagement de chaleur qui accompagne la réaction diminue donc à mesure que le poids moléculaire augmente ; en d'autres termes, des trois quinones considérées, c'est la quinone ordinaire qui a le pouvoir oxydant le plus marqué.

N° 4. — Sur l'aldéhydate d'ammoniaque ; par M. Marcel DELÉPINE.

Pour faire suite à mes recherches thermochimiques sur les combinaisons ammoniacales des aldéhydes, j'ai été amené à m'occuper de l'aldéhydate d'ammoniaque C^2H^7AzO, combinaison à molécules égales de l'aldéhyde et de l'ammoniaque, dont on a successivement représenté la constitution par les schémas suivants :

$C^2H^4O.AzH^3$,	$C^2H^3O.AzH^4$,	$CH^3\text{-}CH<^{OH}_{AzH^2}$.
Aldéhydate d'ammoniaque.	Acétylure d'ammonium.	Hydroxethylidène-amine.

La dernière de ces formules prévaut aujourd'hui, R. Schiff l'a déduite de ses expériences sur le chloral ammoniaque, expériences qui conduisent à $CCl^3\text{-}CH{<}^{OH}_{AzH^2}$, d'où, par analogie $CH^3\text{-}CH{<}^{OH}_{AzH^2}$ pour l'aldéhydate, formule couramment adoptée, bien qu'aucun fait ne l'eût prouvée directement.

Au cours de mes recherches, j'ai reconnu que ces formules ne répondaient pas aux propriétés de l'aldéhydate d'ammoniaque et que l'on devait considérer celui-ci comme l'*hydrate* d'une base nouvelle, l'*éthylidène-imine* $CH^3\text{-}CH{=}AzH$, laquelle doit elle-même être représentée par une formule triplée :

$$(CH^3\text{-}CH{=}AzH)^3 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ccc} & AzH & \\ CH^3\text{-}CH & & CH\text{-}CH^3 \\ AzH & & AzH \\ & CH\text{-}CH^3 & \end{array}$$

ce qui en fait, dans la nomenclature nouvelle, une triméthylhexahydrotriazine 2.4.6.

Déshydratation de l'aldéhydate d'ammoniaque; préparation de l'éthylidène-imine. — Ce corps s'obtient par soustraction des éléments de l'eau à l'aldéhydate d'ammoniaque en le maintenant pendant quelques jours dans le vide (de la trompe à eau) au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Les cristaux primitifs de l'aldéhydate sont peu à peu remplacés par d'autres, brillants, incolores, d'apparence cubique pouvant atteindre plusieurs millimètres de côté. On reconnaît qu'ils sont purs à leur solubilité complète dans $CHCl^3$. Ces cristaux répondent à la formule brute C^2H^5Az; leur analyse a donné les chiffres suivants, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C^2H^5Az.
Carbone	55.30	55.81
Hydrogène	11.50	11.62
Azote	32.21-31.95	32.55

Leur formation a lieu suivant l'équation :

$$C^2H^7AzO = C^2H^5Az + H^2O.$$

Le rendement atteint facilement 30-40 0/0 de l'aldéhydate employé; il n'est pas théorique, parce que l'aldéhyde et son anhydride sont relativement volatils et que leurs vapeurs sont continuellement absorbées par l'acide sulfurique qui, de ce fait, se colore toujours fortement.

Propriétés. — Ce corps, que je propose d'appeler éthylidène-imine, est une substance solide, en beaux cristaux incolores, brillants, d'une odeur rappelant l'acétamide, de saveur très alcaline, solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme, le benzène, le xylène; ces trois derniers liquides ne dissolvent pas l'aldéhydate. A l'air, les solutions benzéniques ou chloroformiques se troublent à partir de la surface et déposent bientôt des cristaux dus à la reformation d'aldéhydate d'ammoniaque, par absorption de l'humidité atmosphérique, mais, évaporées à l'air sec ou dans le vide, ces mêmes solutions abandonnent l'éthylidène-imine en gros cristaux transparents comme du bromure de potassium. Les cristaux d'éthylidène-imine attirent rapidement l'humidité de l'air et se ternissent par la formation d'une couche blanche, opaque, superficielle d'aldéhydate d'ammoniaque et, à la longue, s'effritent sans se colorer sensiblement; mais renfermés dans des tubes scellés, ils se conservent brillants, incolores et paraissent inaltérables. Leur densité est supérieure à celle de l'eau, inférieure à celle du chloroforme.

L'éthylidène-imine fond vers 85° en un liquide incolore qui bout régulièrement à 123-124° sous la pression normale. Le liquide distillé ne tarde pas à se prendre en une masse complètement cristallisée; toutefois, cette distillation ne va pas sans une légère décomposition du liquide bouillant en ammoniaque gazeuse et en un corps fixe de la forme $nC^2H^5Az\text{-}mAzH^3$, décomposition sur laquelle j'aurai peut-être l'occasion de revenir.

On peut la sublimer, même avant son point de fusion et sa volatilité est telle que les solutions chloroformiques ne peuvent être concentrées à chaud, car les vapeurs du liquide bouillant en entraînent des quantités si considérables qu'elles abandonnent des cristaux par le refroidissement.

Poids moléculaire de l'éthylidène-imine. — La cryoscopie de la solution benzénique a donné les chiffres suivants :

Substance 0/0.....	1.029	1.051	1.219	1.235	1.588	2.741
Abaissement......	0°,300	0°,313	0°,377	0°,377	0°,507	0°,920
Poids mol. corresp.	167,0	164,6	158,5	160,8	153,5	146,0

On voit que le poids moléculaire varie en sens inverse de la concentration. En combinant la dernière expérience avec chacune des autres pour déterminer M limite, on trouve un nombre variant régulièrement de 165 à 179; on aurait donc en solution benzénique $M=(C^2H^5Az)^4=172$.

Densité de vapeur par la méthode de V. Meyer.

Température	152°	182°	261°
Densité (air = 1)...........	2,115	2,028	1,579-1,604
Poids moléculaire.........	60,9	58,4	45,8

Ces nombres montrent qu'à 261° il n'existe plus sensiblement que des molécules simples $C^2H^5Az = 43$; mais déjà à 152°, la dissociation est très avancée par rapport au poids moléculaire en solution benzénique.

Nota. — Ces densités de vapeurs, ainsi que celles exécutées avec l'aldéhydate d'ammoniaque, ne sont pas tout à fait rigoureuses; il reste toujours dans le tube qui a contenu la substance une petite quantité de matière dont le poids varie de 1/50e à 1/30e du poids de la substance employée. Ce fait montre l'impossibilité de se servir de la méthode de Dumas.

Chaleur de formation. — Elle a été déterminée d'après la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique. On a trouvé par gramme :

$8074^{Cal},5$ et $8071^{Cal},0$, en moyenne $8072^{Cal},75$.

D'où, pour une mol. simple, soit 43 gr.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	347,13
— à press. const.......	347,6

et pour chaleur de formation :

$$C^2 + H^5 + Az = C^2H^5Az \text{ crist} \ldots\ldots\ldots\ldots + 13^{Cal},5$$

Soit $40^{Cal},5$ pour $(C^2H^5Az)^3$.

Poids moléculaire de l'aldéhydate d'ammoniaque. — Il a été fixé par la cryoscopie de la solution aqueuse récente ; j'ai trouvé :

Susbstance 0/0........	(*a*) 1.931	2.122	2.485	4.4554	(*b*) 6.195
Abaissement.........	0°,22	0°,27	0°,28	0°,50	0°,70
Poids moléculaires....	162,4	165,9	164,2	164,8	163,7

Le poids moléculaire ne varie pas avec la concentration et, en moyenne, est égal à $164 = 61 \times 2,7 = (C^2H^7AzO)^{2.7}$. Mais il varie avec le temps; les solutions (*a*) et (*b*), congelées de nouveau après 24 heures, ont fourni des abaissements beaucoup plus forts correspondant pour (*a*), à M = 91.6 et pour (*b*), à M = 119.4; la solution la plus diluée est celle qui s'est le plus dissociée.

La densité de vapeur par la méthode de Meyer a donné les nombres suivants :

Température................	152°	182°
Densité (air = 1)...........	1,220-1,187	1,111
Poids moléculaire...........	34,6	32,15

D'où il résulte qu'à 182°, non seulement l'aldéhydate d'ammoniaque est dissocié en eau et imine, mais que cette imine elle-même s'est dépolymérisée à son tour presque totalement ; le poids moléculaire est, en effet, voisin de $1/2(C^2H^5Az + H^2O) = 30.5$; à 150°, cette dissociation est déjà très avancée. Le calcul montre, en outre, qu'à température égale, en supposant d'abord que la dissociation ait lieu en eau et imine, l'imine est plus dissociée, volatilisée à l'état d'hydrate, que volatilisée anhydre.

Chaleur de formation. — Il semblait, *à priori*, en adoptant la formule $C^2H^4O.AzH^3$ ou $C^2H^3O.AzH^4$, qu'il eût suffi de mesurer l'action thermique d'un acide sur l'aldéhydate dissous ; la régénération connue de l'aldéhyde par l'action d'un acide sur l'aldéhydate permettait d'espérer un état final défini : sel ammoniacal et aldéhyde dissous. Il n'en est rien. Si on dissout de l'aldéhydate d'ammoniaque solide dans l'eau, on observe une absorption graduelle de chaleur dont la fin est difficile à délimiter ; si on le dissout dans un acide dilué, il se produit, avec HCl, par exemple, un dégagement instantané de $1^{Cal},9$ pour C^2H^7AzO, suivi aussitôt d'un refroidissement parallèle à celui qui se produit avec l'eau pure. Ces faits sont difficiles à expliquer, mais c'est leur existence qui m'a mis sur la voie de la complexité possible de la molécule d'aldéhydate d'ammoniaque. J'ai donc eu recours à la méthode générale des combustions dans l'oxygène comprimé.

On prépare l'aldéhydate pur en précipitant sa solution alcoolique par l'éther et séchant à l'*air libre* les cristaux obtenus. J'ai trouvé, pour chaleur de combustion de 1 gr.

$5672^{Cal},4$; $5677^{Cal},4$ et $5693^{Cal},0$, en moyenne $5680^{Cal},9$.

D'où, pour $C^2H^7AzO = 61$ gr.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const........	346,54
— à press. const.......	347,0

et, pour chaleur de formation d'une molécule monomère,

	Cal
$C^2 + H^7 + Az + O = C^2H^7AzO$ sol.........	$+ 83,1$
$C^2 + H^5 + Az + H^2O$ liq. $= C^2H^7AzO$ sol....	$+ 14,1$

Les termes du second nombre, entre crochets, sont volatils et disparaissent. On a ainsi obtenu les résultats qui suivent :

	Provenance.		
	Sol. alc. d'aldéhydate.	Sol. chlorof. d imine.	Calculé.
Poids résiduel 0/0......	61.54-60.73	61.41	60.90

Ces résultats confirment la formule proposée. D'ailleurs, la présence de l'alcool est si nécessaire pour la formation de ce corps que des solutions chloroformiques d'éthylidène-imine et d'acide picrique ne donnent que du picrate d'ammoniaque (Trouvé 0/0 : C, 29.58 ; H, 2.28, au lieu de C, 29.67 ; H, 2.44) ; comme conséquence, on retrouve dans les eaux-mères un corps visqueux, très voisin de celui qui se forme dans la distillation par perte d'ammoniaque. Enfin, il ne faut pas mettre plus d'acide picrique que je n'ai indiqué, c'est-à-dire plus de 1 mol. pour 1 mol. $(C^2H^5Az)^3$ ou $(C^2H^5Az.H^2O)^3$, sinon, on n'a que du picrate d'ammoniaque. Si aux solutions d'où s'est déposé le picrate d'éthylidène-imine, on ajoute une nouvelle dose d'acide picrique, on n'obtient plus ensuite que du picrate d'ammoniaque (Trouvé 0/0 : C, 29.46 ; H, 2,66), en même temps que l'odeur d'aldéhyde se dégage intense.

En résumé, l'aldéhydate d'ammoniaque a pour formule $(C^2H^5Az.H^2O)^3$; c'est l'hydrate de l'éthylidène-imine $(C^2H^5Az)^3$, auparavant inconnue. Les états polymériques de ces combinaisons sont attestés par la cryoscopie qui en donne des valeurs un peu différentes ; mais l'existence d'un seul et unique picrate obtenu indifféremment avec les deux corps, les ramène à une seule formule trimère ; par la volatilisation, la polymérisation décroit et, d'autant plus, que la température est plus élevée.

N° 5. — Action de l'acide sulfurique sur quelques urées aromatiques symétriques. Formation d'acides sulfoconjugués ; par MM. P. CAZENEUVE et MOREAU.

L'acide sulfurique concentré agissant sur la diphénylurée donne de l'acide parasulfanilique avec dégagement d'acide carbonique. Cette réaction connue méritait d'être étudiée sur les urées aromatiques homologues que nous obtenons si facilement, par l'action des bases homologues de la phénylamine sur le carbonate de gaïacol (1) et, nous ajoutons, sur les éthers carboniques de phénols en général.

(1) *Comptes rendus*, t. 124, p. 1003 ; 17 mai 1897.

Cette étude, qui demande à être poursuivie systématiquement, a été faite sur les diparacrésylurée, diorthocrésylurée, dimétaxylurée diorthoxylylurée de l'orthoxylidine-a et enfin sur la dipseudocumidiurée.

I. *Formation aux dépens de la diparacrésylurée des acides paramidoorthocrésylsulfureux et paramidométacrésylsulfureux.* — Si on chauffe la diphénylurée avec de l'acide sulfurique à 66° en évitant d'attendre la température de 110° laquelle dégage son acide carbonique, on obtient le composé intermédiaire :

$$CO<^{OH}_{AzH-C^6H^4.SO^3H}$$

En chauffant davantage, on obtient l'acide parasulfanilique avec dégagement d'acide carbonique.

La diparacrésylurée ne donne pas ce composé intermédiaire. Si après avoir chauffé avec trois fois son poids d'acide sulfurique concentré la diparacrésylurée sans dépasser la température de 100 à 110°, on précipite par l'eau, on retrouve cette urée inaltérée.

En chauffant à plus haute température, il se fait, avec dégagement régulier d'acide carbonique, les acides sulfoconjugués connus correspondant aux formules :

AzH^2 — C^6H^3 (SO^3H) — CH^3 AzH^2 — C^6H^3 (SO^3H) — CH^3

le premier décrit sous le nom d'acide paramidoorthocrésylsulfureux et le second d'acide paramidométacrésylsulfureux.

On atteint dans cette opération une température voisine de 150-160°. On arrête avant le dégagement de SO^2 qui se manifeste au bout de quelque temps avec noircissement du liquide. On laisse refroidir le liquide sulfurique qu'on verse ensuite dans deux fois son volume d'eau. Il se produit une cristallisation en masse qu'on essore. On traite par l'eau bouillante qui donne par refroidissement l'un des deux isomères moins soluble. Il est légèrement coloré de jaune et a tous les caractères correspondant à l'acide paramidométacrésylsulfureux. En concentrant les eaux-mères, on obtient encore quelques cristaux de ce corps.

En évaporant à siccité on obtient un résidu qu'on fait cristalliser dans l'alcool, c'est l'acide paramidoorthocrésylsulfureux, qui se présente sous forme d'aiguilles d'une grande blancheur.

II. *Formation aux dépens de la diorthocrésylurée de l'acide orthoamidométacrésylsulfureux.* — En opérant avec la diorthocrésylurée comme pour la dipara, on obtient un seul dérivé sulfoconjugué. Après dégagement de CO^2, on verse le produit de la réaction dans l'eau. On l'essore et on fait recristalliser dans l'eau à plusieurs reprises. On obtient de magnifiques houppes soyeuses de grande blancheur dont les propriétés correspondent à celles de l'acide orthoamidométacrésylsulfureux.

Le dosage de l'azote a donné 7.12 0/0 après dessication à 120°. La théorie exige 7.49 0/0. Le sel de baryum de cet acide doit cristalliser avec $7H^2O$. Nous avons obtenu : Trouvé, 18.99 0/0; pour théorie, 19.84 0/0.

L'acide orthoamidoparacrésylsulfureux également connu donnerait un sel de baryum à 2 1/2H^2O de cristallisation seulement. L'acide orthoamidométacrésylsulfureux correspond à la formule très probable :

CH³ — AzH² — SO³H (noyau benzénique)

A ce propos on discute encore si la position de SO^3H est 3 ou 5. Nous sommes portés à croire que toutes les fois que la position para par rapport à l'amidogène sera libre dans la molécule, il sera occupé par le groupe SO^3H dans cette réaction de SO^4H^2 sur les urées symétriques.

La formation d'acide parasulfanilique aux dépens de la diphénylurée est une indication à retenir.

III. *Formation aux dépens de la dimétaxylurée de l'acide amidoxylène sulfonique.* — Nous opérons comme précédemment en chauffant vers 160° jusqu'à cessation de dégagement de CO^2 une partie de dimétaxylylurée avec trois parties d'acide sulfurique concentré. On projette dans l'eau qui précipite une masse insoluble dans tous les dissolvants, alcool, chloroforme, benzine, etc.

D'après nos évaluations, l'eau bouillante en dissout 1/140 et l'eau froide 1/460. Il a donné à l'analyse, 6.92 0/0; pour théorie, 6.96.

L'acide amidoxylènesulfonique décrit par Jacobsen et Ledderborge (1) serait soluble dans 362.2 d'eau à 0° et dans 136.3 à 100°. La solubilité dans l'eau bouillante est peu éloignée de celle que nous avons trouvée. La solubilité dans l'eau froide quoique différente peut être le résultat d'une erreur.

(1) *D. ch. G.*, 1883; p. 193.

Ces auteurs obtiennent cet acide par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la xylidine commerciale surtout riche en métaxylidine. Cet acide prend encore naissance par réduction du sulfonitroxylène. Il possède la propriété caractéristique de donner avec le permanganate de potassium en solution chaude et suffisamment concentrée de l'azoxylène-disulfonate de potassium

$$\begin{array}{l} Az.C^8H^8.SO^3K \\ \| \\ Az.C^8H^8.SO^3K \end{array} + 4H^2O$$

sous forme de paillettes rhombiques ou d'hexagones allongés de couleur rougeâtre.

Nous avons obtenu précisément sous l'influence du permanganate de potassium à chaud ce dérivé azoïque.

Le corps que nous signalons se confond donc avec l'acide amidoxylène sulfonique :

$$C^6H^2(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(AzH^2)_{(4)}(SO^3H)_{(6)}.$$

IV. *Action de l'acide sulfurique sur le dipseudocumylurée.* — Nous avons opéré sur cette urée comme sur les précédentes en faisant réagir vers 150-160° trois parties d'acide sulfurique concentré sur une partie d'urée. Nous avons versé dans l'eau lorsque la réaction a été achevée sans obtenir de précipité.

L'acide sulfoconjugué a été recherché par saturation à l'aide du carbonate de baryte pour séparer SO^4H^2. Nous ne sommes pas parvenus à l'isoler. Il paraît, s'il se forme, se transformer par transposition moléculaire en sulfate de pseudocumidine.

V. — Cette réaction de l'acide sulfurique concentré sur les urées aromatiques mérite d'être poursuivie. Elle donnera sans doute des dérivés sulfonés qui n'ont pas encore été décrits : c'est ainsi que l'urée symétrique dérivée de l'orthoxylidine a $\underset{4}{AzH^2}\text{-}\underset{1\text{-}2}{C^6H^3(CH^3)^2}$ (1) nous a donné un sulfoconjugué soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et la benzine, insoluble dans le chloroforme et la nitrobenzine, ne fondant pas sans décomposition, dont l'analyse concorde avec un monosulfoné comme dans les cas analogues. Ce corps correspond probablement à la formule :

$$C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(AzH^2)_{(4)}(SO^3H)_{(6)}.$$

(1) *Loc. cit.*

Il nous reste à en étudier les sels et les réactions. Il en serait de même des urées symétriques de l'orthoxylidine V :

$$AzH^2_{(3)}\text{-}C^6H^3(CH^3)^2_{(1.2)}$$

et de la paraxylidine

$$AzH^2_{(2)}\text{-}C^6H^3(CH^3)_{(1.4)}$$

que nous avons également préparées et décrites, lesquelles donneront peut-être des sulfonés encore inconnus.

Le prix élevé de ces xylidines a retardé ces recherches.

N° 6. — Sur le vert malachite orthosulfoné (1) ; par M. SUAIS.

Dans la note contenue dans le pli cacheté, n° 387, il y a deux points sur lesquels il est utile d'appeler l'attention :

1° Un procédé de préparation de matières colorantes solides aux alcalis ;

2° Une conclusion d'intérêt théorique sur la constitution des leucobases qui correspondent aux matières colorantes analogues au « bleu patenté ».

I. — Le procédé, décrit dans le pli cacheté, a été ultérieurement breveté par la maison Rod. Geigy et Cie, à Bâle, à la date du 16 août 1891, sous le n° 240,788 ; en France et en Allemagne, le 8 juin 1894, sous le n° D R P. 80,982. Le pli cacheté ayant été déposé le 25 novembre 1893, la comparaison des dates assure la priorité du procédé et la découverte de la matière colorante qui en résulte à la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis.

II. — Il en est de même des vues théoriques qui forment le dernier paragraphe de la note déposée en pli cacheté.

Ces vues ayant reçu, il y a peu de temps, une complète confirmation par les travaux de Sandmeyer, il y a lieu de comparer la voie suivie par ce chimiste, avec celle décrite dans le pli cacheté.

Dans les équations qui vont suivre, le symbole A représente une amine tertiaire, moins un atome d'hydrogène. Pour la diméthylaniline $C^6H^5.Az(CH^3)^2$ par exemple, A représente le reste $C^6H^4.Az.(CH^3)^2$. Mais on peut se figurer de même une amine éthylée ou benzylée, le groupe A ne subissant aucune modification dans les réactions qui sont représentées ici.

L'emploi de ce symbole simplifie les équations et appelle l'attention sur les atomes qui prennent part aux actions chimiques.

(1) Voir p. 517, t. 17, 3e série.

En faisant agir 1 molécule d'acide métasulfanilique sur un benzhydrol, ainsi que cela est dit dans le pli cacheté, on obtient un dérivé orthosulfoné, ce que montre l'équation suivante :

$$H^2Az\langle C_6H_3(SO^3H)\rangle - H + {}^{HO}_{H}{>}C = A^2 H^2O + H^2Az\langle C_6H_3(SO^3H)\rangle - \overset{}{C}(H) = A^2$$

Acide métasulfanilique + benzhydrol = eau + leucobase orthosulfonée.

On sait, en effet, par les travaux de MM. E. et O. Fischer, confirmés par de nombreuses synthèses, que le carbone méthanique se fixe dans la position para vis-à-vis du groupe AzH^2, si cette place est libre dans la molécule phénylique qu'on lui présente. Et c'est ici le cas.

En remplaçant ensuite, à l'aide d'une méthode appropriée, ce groupe AzH^2 par un atome d'hydrogène, on arrive à la leucobase d'un vert malachite orthosulfoné

$$C_6H_4(SO^3H) - C(H) = A^2$$

qui, par oxydation, se transforme en une matière colorante dont les teintures présentent une résistance considérable à l'action décolorante des alcalis caustiques.

Il est à remarquer que cette solidité ne se retrouve pas dans le dérivé hydroxylé, qui rougit par les alcalis, quoiqu'il soit orthosulfoné.

Une autre observation utile à faire, c'est que le vert malachite orthosulfoné est soluble dans l'eau en présence des alcalis, sans se décolorer et sans que la formation d'un sel soit prouvée.

Si la matière colorante possédait la constitution suivante :

$$C_6H_4 \langle {}^{-\,C = A^2}_{SO^2 - O} \rangle \quad (\text{C lié à O})$$

formule qui a été proposée, la formation de sels solubles ne se comprendrait plus, la matière colorante ne renfermant qu'une seule fois le groupe (SO^3H).

En réalité, la formule de constitution de ces matières colorantes sulfonées est inconnue. Aussi n'a-t-on formulé ici que les leucobases dont les constitutions ne sont pas douteuses.

Voici maintenant en quoi les recherches de Sandmeyer confirment les conclusions que nous venons d'exposer : ce chimiste a, en effet, démontré que les leucobases qui correspondent aux bleus solides aux alcalis, peuvent être obtenues par l'action d'amines tertiaires sur l'aldéhyde benzoïque *ortho* sulfonée.

La réaction de Sandmeyer est représentée par l'équation suivante :

$$C_6H_4(SO^3H)-C{=}O + (HA)^2 = H^2O + C_6H_4(SO^3H)-C(H){=}A^2$$

Benzaldéhyde orthosulfonée + amine tertiaire = eau + leucobase du vert malachite orthosulfoné.

La comparaison de l'équation I avec cette dernière montre que l'on arrive ainsi au même résultat final que par le procédé décrit dans notre pli cacheté.

N° 7. — Sur quelques amido-amidines; par M. F. MUTTELET.

Les nitroamidines suivantes :

Az — C — AzO² — Az — C^6H^5

Az — C — AzO² — Az — $C^6H^4.CH^3$ *p*.

AzO² — Az — C — AzO² — Az — C^6H^5

AzO² — Az — C — AzO² — Az — $C^6H^4.CH^3$ *p*.

décrites dans une précédente note, ont été réduites en solution chlorhydrique par l'étain, de la façon suivante :

Le composé nitré est mélangé à l'acide chlorhydrique, et la pâte formée, maintenue au bain-marie, est additionnée d'étain, peu à peu, pour éviter une réaction trop violente. Quand tout le métal est ajouté, on porte à feu nu, à douce ébullition, jusqu'à dissolution incolore. A ce moment on laisse refroidir.

Dans le cas des mononitro-amidines il se dépose une huile qui cristallise du jour au lendemain. Cette huile contient très sensiblement

tout le produit réduit en combinaison avec l'étain. On décante la liqueur acide qui surnage et la masse solide est reprise par l'eau chaude. Dans cette solution, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré, et dans le liquide débarrassé du sulfure d'étain et refroidi, on isole l'amido-amidine par l'ammoniaque.

Dans le cas des dinitro-amidines, la liqueur de réduction ne laisse rien déposer par refroidissement. Pour chasser l'excès d'acide, on évapore au bain-marie jusqu'à commencement de solidification sur les bords. Le liquide sirupeux se solidifie complètement à froid. La masse ainsi obtenue est traitée comme dans le cas précédent.

De toute façon, on a donc isolé la base par précipitation ammoniacale. Le précipité est recueilli sur filtre à plis, rassemblé à la trompe et repris par l'alcool bouillant. L'amido-amidine se dépose cristallisée par refroidissement.

1° *Amido-phénylamidine*

Az
C — AzH²
Az
|
C^6H^5

Cette base cristallise de l'alcool en longues aiguilles filliformes qui, séchées à l'air, fondent à 198-199°. Par dessiccation à 100° elles ne perdent pas de poids et donnent alors les résultats suivants à l'analyse : Trouvé : C, 80.54 ; H, 5.70 — calculé : C, 80.00 ; H, 5.26.

2° *Amido-p.-tolylamidine*

Az
C — AzH²
Az
|
$C^6H^4.CH^3$ *p.*

Cristallise dans l'alcool en jolies aiguilles brillantes qui subissent une fusion pâteuse à 100-105°, se solidifient à 130°, puis fondent nettement à 187-188°. Chauffées progressivement vers la température de 100-105°, qu'on maintient jusqu'à poids constant, elles perdent 8,27 0/0 de leur poids, ce qui correspond sensiblement à une perte

de 7,14 0/0, calculée pour une demi-molécule d'alcool de cristallisation. Après cette dessiccation, les résultats analytiques sont : Trouvé : C, 80.88 ; H, 5.89 — calculé : C, 80.26 ; H, 5.68.

3° *Diamido-phénylamidine*

AzH² Az
C — AzH²
Az
C⁶H⁵

Longues aiguilles légèrement rougeâtres, fondant à 270-272°. L'analyse conduite sur le produit séché à 100° donne les résultats suivants : Trouvé : C, 76.25 ; H, 5.72 — calculé : C, 76.00 ; H, 5.33.

4° *Diamido-p.-tolylamidine*

AzH² Az
C — AzH²
Az
C⁶H⁴.CH³ *p.*

Fines aiguilles rosées fondant à 252-253° répondant à la formule ci-dessus : Trouvé : C, 76.82 ; H, 5.98 — calculé : C, 76.43 ; H, 5.73.

Ces amido-amidines sont les isomères des produits décrits dans le *Bulletin de la Société chimique* (3ᵉ série, t. **17**, p. 869).

Nous communiquerons prochainement sur les matières colorantes azoïques obtenues avec ces différentes amido-amidines.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de l'École municipale de physique et de chimie de Paris.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Observation sur les volumes moléculaires à 0° de divers hydrates de carbone cristallisés; PIONCHON (*C. R.*, t. **124**, p. 1523; 28 juin 1897). — Joule et Plaifair ont remarqué que le volume occupé, à 0°, par une masse de saccharose $C^{12}H^{22}O^{11} = 342$, soit $215^{cc},1$, est égal au volume qu'occupait, à l'état de glace, l'eau dont cette masse renferme les éléments, soit $215^{cc},6$; il en est de même pour le lactose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. L'auteur cherche si cette relation est générale et il détermine d'abord les densités d'un certain nombre d'hydrates de carbone. Il trouve que le xylose, le glucose, le lévulose, le mélésitose $C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$, le raffinose $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$ se comportent comme le saccharose et le lactose. Il est cependant préférable d'évaluer le volume moléculaire des hydrates de carbone d'après la somme des volumes supposés des atomes de leurs éléments. Mais la vérification ne peut être faite en attribuant des valeurs constantes aux volumes atomiques de tous les éléments; car si on peut adopter pour C le volume 9.9, pour H le volume 6.2, on est conduit à attribuer à l'oxygène 5.5; 2.3; 0.4, suivant que cet élément appartient à une fonction acide, alcool ou aldéhyde. Il faut, de plus, ajouter une constante. Ainsi, pour un hydrate de carbone solide $C\alpha H\beta O\gamma$, on a :

$$V_m = 9.9\alpha + 6.2\beta + 5.5\gamma + 2.3\gamma' + 0.4\gamma'' + 21.6, \text{ etc.}$$

Cette formule se vérifie pour les hydrates de carbone *anhydres*. Pour ceux qui sont hydratés, il existe un écart notable qu'on fait disparaître si on attribue une quatrième valeur à l'oxygène de l'eau d'hydratation en prenant le volume de celle-ci égal à celui de la glace. G. ANDRÉ.

Sur les poids atomiques de l'argon et de l'hélium; H. WILDE (*C. R.*, t. **125**, p. 649; 2.11.1897). — Discussion sur la place que l'auteur assigne, dans sa table des éléments, à l'azote, à l'argon, à l'hélium. G. ANDRÉ.

Sur les acides stanniques; R. ENGEL (*C. R.*, t. **125**, p. 651; 2.11.1897). — L'auteur montre les nombreuses contradictions qui existent dans l'histoire des acides stannique et métastannique, suivant les différents expérimentateurs. A la suite de ses recherches sur les chlorures de méta et de parastannyle, il formule les conclusions suivantes :

1° L'acide métastannique pur, isolé d'un métastannate ou du chlorure de métastannyle, possède bien la formule $(SnO^2)^5.5H^2O$, admise par Frémy; 2° L'acide stannique, isolé du chlorure de stannyle et débarrassé le mieux possible de l'eau qui le mouille, répond à la formule $SnO^2.4H^2O$; 3° Exposé à l'air, bien que d'apparence sèche, il perd de l'eau et se transforme partiellement en acide métastannique; mais *cette transformation à froid de l'acide stannique en acide méta est limitée.* Ce fait rend compte des contradictions entre les expérimentateurs et, surtout, des différences dans les quantités d'eau trouvées dans les composés désignés tantôt sous le nom d'acide stannique et tantôt sous le nom d'acide méta. Il semble se former, dans la transformation de l'acide stannique en méta, une combinaison: *un stannate de métastannyle.* L'auteur trouve une confirmation de cette interprétation en discutant les analyses des acides stannique et métastannique données autrefois par Frémy et par Musculus. G. ANDRÉ.

Sur un peroxy-azotate d'argent; E. MULDER et J. HERINGA (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **15**, p. 235; 25.12.96). — Ce mémoire fait suite à de précédentes recherches (voir *Bull. Soc. chim.*, t. **16**, p. 816; 20.6.96). Les auteurs ont fait de nouvelles expériences pour voir si le corps de Ritter ne renferme pas d'eau; ils ont employé dans ce but un appareil spécial décrit dans leur mémoire. La quantité d'eau obtenue est si faible que le composé doit être considéré comme anhydre.

De nouvelles recherches analytiques confirment la formule :

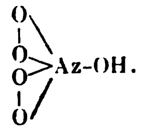
$$2Ag^3O^4.Ag.Az^3.$$

La concentration de la solution d'azotate d'argent qu'il convient d'employer pour la préparation du corps est de 2 0/0.

Enfin, il y a, par molécule du composé 5 atomes d'oxygène, dit excédant, dont deux se dégagent encore avec plus de facilité; la formule pourrait donc s'écrire :

$$3Ag^2O^2.Ag.AzO^3,$$

et au composé $AgAzO^5$ correspondrait l'acide dioxy-azotique



E. BLAISE.

Sur les sulfoantimonites d'argent; POUGET (*C. R.*, t. **124**, p. 1518; 28 juin 1897). — Si on verse du nitrate d'argent dans une solution étendue de sulfoantimonite normal de potassium (10 mol. = 1 lit.), il se fait un ppté noir amorphe SbS^3Ag^3. Avec des solutions concentrées de sulfoantimonite et par addition d'une petite quantité de nitrate d'argent, il se fait un ppté noir qui bientôt se transforme en un ppté jaune cristallin SbS^3Ag^2K. Mais si on continue à ajouter du nitrate argentique, le ppté noir formé reste noir; la quantité de sulfoantimonite de potassium est alors insuffisante à transformer ce ppté noir en sel double d'argent et de potassium. L'auteur a déterminé la valeur de la concentration du sulfoantimonite qui limite la réaction et a cherché les quantités de $AgAzO^3$ nécessaires pour que la transformation ne se reproduise plus. Cette valeur est de 0,29 mol. par litre à la temp. ordinaire. Le sel jaune SbS^3Ag^2K est remplacé par les sulfures alcalins et par l'eau, à froid et surtout à chaud; il se précipite SbS^3Ag^3. Ce dernier corps est alors rougeâtre et cristallisé. G. ANDRÉ.

La couleur et la phosphorescence du sulfure de strontium; José Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. **124**, p. 1521; 28 juin 1897). — La phosphorescence vert bleu du sulfure de strontium est une propriété constante de ce corps. L'auteur cherche à établir une relation entre le procédé employé pour l'obtention du sulfure, la structure du corps obtenu et le degré de phosphorescence. La plus grande intensité de phosphorescence est fournie par le sulfure préparé par la méthode la plus compliquée (carbonate de sodium, carbonate de strontium NaCl, sans nitrate de bismuth), la moindre intensité est fournie par le sulfure obtenu au moyen du sulfate et du noir de fumée. Une phosphorescence vert bleu est obtenue par SrS préparé par la réaction de H^2S sur SrO; cette phosphorescence est plus verte avec SrS obtenu par l'action de S sur SrO. La moins bleue des phosphorescences est celle qu'on obtient en appliquant le procédé de Verneuil. La temp. seule, malgré son influence, n'est la cause exclusive ni de l'intensité, ni de la couleur de la phosphorescence. Alors qu'on a obtenu un sulfure de strontium phosphorescent, la propriété d'émettre de la lumière persiste et ne se modifie ni dans sa couleur, ni dans son intensité, même sous l'action violente de la temp. De plus, la temp. où se forment les sulfures ne semble pas avoir une grande influence sur la phosphorescence; les sulfures les plus phosphorescents ne sont pas ceux dont l'obtention demande le plus fort échauffement, ni la plus longue exposition au feu. La phosphorescence paraît étroitement

liée aux procédés d'obtention et aux substances qui altèrent la pureté des corps employés; il semble que l'état d'agrégation physique et la structure des sulfures se trouvent ainsi modifiés.

G. ANDRÉ.

Sur la production artificielle de la laurionite (oxychlorure de plomb hydraté) et de composés isomorphes avec celle-ci; A. de SCHULTEN (*Bull. Soc. min.*, t. **20**, p. 186; 10.6.97). — La laurionite ou oxychlorure de plomb hydraté PbCl.OH, trouvée aux mines du Laurium, s'obtient très aisément en portant à l'ébullition une sol. de 1 kil. d'acétate neutre de plomb dans 2,5 l. d'eau, ajoutant une sol. étendue de 50 gr. NaCl dans 250 cc. d'eau, filtrant rapidement et chauffant le liq. au B.-M. dans un vase à ppt. pendant 12 à 16 h. On recueille un dépôt de laurionite très bien crist. et parfaitement pure. Le sel est lentement attaqué par l'eau à froid, rapidement à l'ébull.; au rouge sombre, il perd de l'eau, puis fond. Prismes orthorhombiques, transparents, incolores, éclat adamantin, atteignant 1 à 2^{mm} de long. Faces *m* g^2 e^2, voir plus bas les rapports des paramètres et la D. Les mêmes crist. prennent encore naissance, mais moins nets, par le simple mélange à froid de sol. d'acétate de plomb et de NaCl.

Par substitution de NaBr à NaCl dans la préparation précédente, on obtient un *bromure basique de plomb* PbBr.OH, en crist. parfaitement isomorphes avec la laurionite, et lui ressemblant, sauf qu'ils sont légèrement teintés de jaune.

De même encore, si l'on porte à l'ébull. une solution de 400 gr. $(C^2H^3O^2)^2Pb$ dans 1 l. d'eau, qu'on ajoute 30 à 40 cc. d'acide acétique cristallisable, puis une sol. bien chaude de 20 gr. KI dans 100 cc. d'eau, qu'on filtre en recueillant le liq. dans un vase renfermant 1 l. d'eau bouill. et qu'on chauffe encore au B.-M. pendant 5 à 8 h., on recueille un dépôt crist. d'*iodure basique de plomb* PbIOH, sel jaunâtre parfaitement isomorphe avec les précédents.

	DENSITÉ A 15°.	VOLUME moléculaire.	RAPPORT des axes cristallins, *a* : *b* : *c*.
Laurionite...	6,241	41,6	0,7366 : 1 : 0,8237
Oxybromure de plomb....	6,721	45,2	0,7320 : 1 : 0,8043
Oxyiodure de plomb	6,827	51,4	0,7471 : 1 : 0,8081

L. BOURGEOIS.

Sur la production artificielle, à la température ordinaire, de la phosgénite (chlorocarbonate de plomb) et de la phosgénite bromée ; A. de SCHULTEN (*Bull. Soc. min.*, t. **20**, p. 191 ; 10.6.97). — Il suffit de mettre en contact pendant quelque temps une sol. aq. froide de $PbCl^2$ avec une atmosphère de CO^2, pour voir s'engendrer des petits crist. très nets de phosgénite $CO^3Pb,PbCl^2$ ou $CO^3(PbCl)^2$. Cette expérience si simple reproduit les conditions du gisement du minéral au Laurium. Pour avoir un produit qui ne soit pas souillé de $PbCl^2$, il convient d'opérer comme il suit : dans un ballon de 3 l., on met 1,5 l. d'une sol. aq. saturée froide de $PbCl^2$, puis 1 l. d'eau bouillie et l'on fait passer pendant 24 h. dans l'espace libre du vase un lent courant de CO^2; on trouve alors qu'il s'est formé des crist. de phosgénite, dont la plupart surnagent. Pyramides ou prismes quadratiques, $p\ b^1/_2\ m\ h^1$, atteignant parfois $0^{mm},16$, transparents et très brillants, assez altérables par l'eau. $D = 6{,}134$; vol. mol. 88.8.

On prépare de même un *bromocarbonate de plomb* $CO^3(PbBr)^2$, en crist. parfaitement isomorphes avec la phosgénite. $D = 6{,}550$; vol. mol. 96.8.

Mais on n'a pu réussir à préparer l'iodocarbonate correspondant.

L. BOURGEOIS.

Production artificielle simultanée de la laurionite, de la phosgénite et de la cérusite; A. de SCHULTEN (*Bull. Soc. min.*, t. **20**, p. 194; 20.6.97). — L'expérience très simple que voici reproduit parfaitement les conditions du fameux gisement du Laurium (action simultanée de l'eau de mer et de l'atmosphère sur des scories plombifères). On dissout dans 1 l. d'eau 20 gr. $(C^2H^3O^2)^2Pb$, on ajoute 2 gr. NaCl en sol. et, après filtration, on abandonne le liq. au repos dans un grand ballon dans lequel on fait passer un très lent courant de CO^2. Bientôt apparaissent à la surface et sur les parois des crist. brillants de laurionite auxquels se joignent plus tard des crist. de phosgénite. A mesure que l'action de CO^2 se poursuit, la laurionite de la surface est progressivement détruite et remplacée par de petits prismes bipyramidés de cérusite qui se déposent sur la phosgénite. Les trois minéraux coexistent à un certain moment, mais l'action prolongée de CO^2 accroit les cristaux de CO^3Pb qui finissent par subsister seuls.

L. BOURGEOIS.

Sur la production des carbonates cristallisés de cadmium et de manganèse (diallogite artificielle); A. de SCHULTEN (*Bull. Soc. min.*, t. **20**, p. 195; 20.6.97). — Le carbonate de cad-

mium crist. CO^3Cd, déjà obtenu en très petits crist. par M. Bourgeois (*C. R.*, t. **103**, p. 1088), se prépare aisément par le procédé qui a fourni à l'auteur de la malachite (*Ibid.*, t. **110**, p. 202). On ajoute à une sol. moyennement concentrée de $CdCl^2$ du carbonate d'ammonium en excès, puis de l'AzH^3 jusqu'à dissolution du ppt., on étend fortement d'eau la sol. et l'on chauffe au B.-M. dans un vase ouvert. A mesure que AzH^3 se dégage, il se dépose des crist. brillants de CO^3Cd, rhomboèdres transparents, atteignant $0^{mm},1$ à $0^{mm},2$. Angle $pp = 106°$. $D_{15} = 4.960$.

Si, dans la préparation précédente, on substitue $MnCl^2$ à $CdCl^2$, on obtient de très petits crist. de CO^3Mn; mais il est difficile d'éviter l'oxydation de ceux-ci. Aussi est-il préférable, pour l'obtention de la diallogite, d'opérer par évaporation très lente d'une sol. de CO^3Mn ppt., dans l'eau chargée de CO^2, le mieux est d'employer le petit appareil qui avait permis à l'auteur d'obtenir de même la malachite (*C. R.*, t. **122**, p. 1352). Le carbonate manganeux forme de très petits rhomboèdes transparents, brillants, presques incolores, atteignant $0^{mm},03$. Angles $pp = 106°35'$. $D = 3,65$.

L. BOURGEOIS.

Sur l'action de l'acétylène sur l'azotate d'argent ; G. ARTH (*C. R.*, t. **124**, p. 1534; 28 juin 1897). — Keiser avait déjà signalé et analysé les deux composés C^2Ag^2, $C^2Ag^2.AgAzO^3$ étudiés récemment par M. Chavastelon. Le premier se forme toujours en solution ammoniacale avec un excès d'acétylène; le second s'obtient en solution aqueuse, mais il n'est pur que si cette solution est suffisamment concentrée. La solution de $AgAzO^3$ demi-normale ($5H^2Ag = 1$ l.) fournit un ppté directement blanc sans passer par la couleur jaune, comme avec la solution ammoniacale; le rapport de l'acide azotique resté combiné à celui qui est devenu libre dans le liquide, est égal à 1/2, conformément à l'équation :

$$C^2H^2 + 3AgAzO^3 = C^2Ag^2.AzO^3Ag + 2AzO^3H.$$

Quand la quantité d'eau augmente, le ppté est encore blanc, mais la quantité d'acide mis en liberté croît avec la dilution. Avec la solution N/24, la couleur jaune apparaît et le liquide reste longtemps trouble; dans une liqueur encore plus étendue, le trouble jaune persiste davantage. Ainsi donc, dans l'action de l'acétylène sur $AgAzO^3$, il se forme d'abord $C^2Hg^2.AgAzO^3$, ce composé paraissant se transformer ultérieurement en C^2Ag^2 en passant par l'intermédiaire d'un produit jaune de composition inconnue prenant également naissance en présence de l'ammoniaque.

Sur quelques éthers des acides monochlor et monobromacétique; **R. STEINLEIN** (*Bull. de l'Acad. Royale de Belgique*, 3e série, t. **34**, p. 101-108). — *Chloracétate d'isopropyle.* Éb. 149-150° (pr. 0.760).

Chloracétate d'isobutyle, Éb. 170° (pr. 0.760).

Bromacétate de propyle normal, Éb. 178-179° (pr. 0.765).

Bromacétate d'isopropyle, Éb. 166° (pr. 0.769).

Bromacétate d'isobutyle, Éb. 188-189° (pr. 0.762).

M. DELACRE.

Sur l'identité cristallographique des asparagines dextrogyre et lévogyre; P. FREUNDLER (*C. R.*, t. **125**, p. 657; 2.11.1897). — Les paramètres, calculés en partant des mesures de M. Grattarola, sont :

	a.	*b*.	*c*.
Asparagine gauche......	0.4735	1	0.8273
Asparagine droite.......	0.4732	1	0.8349

La différence entre les valeurs du rapport $\frac{c}{b}$ est faible, elle dépasse néanmoins la limite des erreurs de mesure.

L'auteur ayant recommencé les mesures a trouvé les nombres suivants, comme rapports axiaux déduits de ces mesures :

	a.	*b*.	*c*.
Asparagine gauche......	0.4752	1	0.8294
Asparagine droite.......	0.4741	1	0.8310

On peut donc en conclure l'identité cristallographique des deux asparagines. G. ANDRÉ.

Sur le chlorure cyanurique; **Paul LEMOULT** (*C. R.*, t. **123**, p. 1276; 28. 12. 96; t. **124**, p. 84; 11.1.97). — On obtient le chlorure solide du cyanogène $C^3Az^3Cl^3$, polymère du chlorure cyanique CAzCl en faisant arriver un courant de chlore dans une solution chloroformique d'acide cyanhydrique anhydre ; il est indispensable de refroidir fortement, et l'on arrête l'opération quand il commence à se déposer des crist.; la liqueur contient alors du chlorure cyanique, comme le prouve l'addition de quelques gouttes d'eau, ce qui provoque une réaction extrêmement vive : dégagement de CO^2 et précipitation de chlorure ammonique.

Par élimination du chloroforme, on obtient une masse cireuse, ne réagissant plus sur l'eau, ne contenant plus du tout de chlorure cyanique : il s'est entièrement polymérisé. Le chlorure cyanurique

ainsi obtenu, est loin d'être pur ; il faut sublimer la masse obtenue, parfois même à plusieurs reprises, pour avoir un produit satisfaisant. On obtient ainsi de magnifiques lamelles de 3 à 4 centimètres de longueur et barbelées. La vapeur d'eau réagit sur la vapeur de chlorure cyanurique en donnant de l'acide chlorhydrique qui se condense en nuage quand on débouche les flacons où l'on conserve le chlorure ; aussi ne suffit-il pas de garder ce produit en flacons fermés, il faut encore les placer dans une atmosphère desséchée.

La chaleur de combustion a été déterminée sur le corps pur. On trouve $293^{Cal},7$ par molécule à volume constant, d'où on déduit $3^{Cal},9$ pour la chaleur de formation à partir des éléments.

Comme la chaleur de formation du chlorure liquide CAzCl est de — $27^{Cal},05$, on voit que la polymérisation des 3 molécules de chlorure cyanique en 1 molécule cyanurique, dégage 85 calories.

Malgré ce dégagement de chaleur, le phénomène ne se produit qu'avec lenteur, et du chlorure liquide bien pur a pu être conservé un an sans se polymériser sensiblement.

Des nombres précédents résultent quelques conséquences importantes :

1° D'abord ils permettent d'expliquer le grand dégagement de chaleur qui accompagne la préparation du chlorure cyanurique ; on a, en effet :

$$3HCy \text{ liq.} + 6Cl \text{ gaz.} = Cy^3Cl^3 \text{ sol.} + 3HCl \text{ gaz} + 141^{cal},7$$

d'où la nécessité de refroidir fortement;

2° Un autre mode de préparation du chlorure cyanurique, la réaction générale de PCl^5 sur l'acide correspondant, donne également lieu à une réaction exothermique ; en effet :

$$\begin{aligned} &3PCl^5 \text{ sol.} + 2Cy^3(OH)^3 \text{ sol.} \\ &\quad = 2POCl^3 \text{ liq.} + 3HCl \text{ gaz.} + 2Cy^3Cl^3 \text{ sol.} + PO^4H^3 \text{ sol.} + 12^{cal},9; \end{aligned}$$

3° On peut également remarquer que la substitution de trois groupes oxhydryles à trois atomes de chlore, pour passer du chlorure à l'acide correspondant, dégage $161^{Cal},10$, soit, en moyenne, pour chaque substitution, $53^{Cal},7$; ce nombre est semblable à celui qu'on trouve pour un autre acide tribasique, l'acide phosphorique $PO(OH)^3$ et le chlorure correspondant $POCl^3$: $54^{Cal},4$.

On sait que le chlorure cyanique est décomposé par l'eau à température ordinaire. Le chlorure cyanurique se comporte autrement; sa stabilité vis-à-vis de l'eau est considérable. On peut le dissoudre

dans l'eau bouillante et le retrouver cristallisé; une partie seulement est altérée. On a vu toutefois, qu'à l'état de vapeur, les deux corps réagissent rapidement. P. ADAM.

Sur les combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques homologues de l'aniline et leurs isomères; D. TOMBECK (*C. R.*, t. **124**, p. 1531; 28 juin 1897). — L'orthotolui. fournit avec les chlorures, bromures et iodures de zinc et de cadmium les composés suivants :

$(C^7H^9Az)^2ZnCl^2(Br^2 \text{ ou } I^2)$, $(C^7H^9Az)^2CdCl^2(Br^2 \text{ ou } I^2)$.

La xylidine donne le corps $(C^8H^{11}Az)^2ZnCl^2$. La picoline se comporte de même. La lutidine et la collidine fournissent des combinaisons très bien cristal., comme les précédentes, mais le dépôt des crist. demande parfois plusieurs semaines avant de s'effectuer.

G. ANDRÉ.

Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine avec les iodures métalliques; J. MOITEYIER (*C. R.*, t. **124**, p. 1529; 28 juin 1897). — De même que les chlorures et les bromures, les iodures de la série magnésienne se combinent à la phénylhydrazine. L'auteur décrit les composés suivants : $ZnI^2.2(C^6H^5.Az^2H^3)$, $ZnI^2.5(C^6H^5.Az^2H^3)$, $CdI^2.2(C^6H^5.Az^2H^3)$, $MnI^2.2(C^6H^5.Az^2H^3)$, $NiI^2.2(C^6H^5.Az^2H^3)$. G. ANDRÉ.

Contribution à l'étude des quinhydrones. Quinhydrones mixtes; A. BILTRIS (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. **32**, p. 286-301). — En combinant la toluquinone à l'hydroquinone, on obtient la même quinhydrone (fusible à 131°) qu'en combinant la quinone à la toluhydroquinone. Le produit a non seulement les mêmes caractères, mais, notamment sous l'action de la vapeur d'eau, il se scinde en toluquinone et hydroquinone.

La même chose se constate par l'union de la thymoquinone et de l'hydroquinone, d'une part, de la thymohydroquinone et de la quinone, d'autre part. Le produit fond à 136° et se scinde, dans les deux cas, avec production d'hydroquinone.

De même, avec la thymoquinone et la toluhydroquinone, on arrive au même produit (fusible à 87-88°) qu'en faisant agir la toluquinone sur la thymohydroquinone, et la décomposition donne la toluhydroquinone.

Par ébullioscopie et cryoscopie, les quinhydrones se comportent comme si elles étaient dissociées en solution.

Invoquant la classification plus ou moins fondée entre combinaisons atomiques et moléculaires, l'auteur range les quinhydrones parmi les premières. M. DELACRE.

Sur divers chlorures doubles formés par la cinchonamine; Léon BOUTROUX et P. GENVRESSE (*C. R.*, t. **125**, p. 467; 27.9.97). — La cinchonamine forme avec certains chlorures des composés bien crist., insolubles comme le nitrate de cette base étudiée par M. Arnaud.

Le mélange d'une solution de $CdCl^2$ avec du chlorhydrate de cinchonamine fournit le composé $CdCl^2.2(C^{19}H^{24}Az^2O.HCl)$. Quand les cristaux de ce sel double se forment lentement, ils présentent l'aspect de la symétrie orthorhombique. Ils se dissolvent assez bien dans l'eau bouillante; l'eau froide en dissout $0^{gr},76$ dans 100 cc. et presque pas si on acidule avec HCl. Le sel de zinc, de même formule et de même apparence crist., présente les mêmes particularités relativement à sa solubilité. La combinaison cuivrique est rouge brique. En liqueur très étendue et acidulée par HCl, le chlorhydrate de cinchonamine ne précipite ni les sels de Ca ni ceux de Ba. G. ANDRÉ.

Sur la rétamine; BATTANDIER et Th. MALOSSE (*C. R.*, t. **125**, p. 450; 20.9.97). — Le poids moléculaire de la substance a été trouvé de 269,4 et 268,3; l'analyse concorde avec la formule $C^{15}H^{26}Az^2O$. Cette substance fournit deux *bromhydrates* (avec HBr et 2HBr), l'*iodhydrate* répond à la formule $C^{15}H^{26}Az^2O.2HI$, le *sulfate* $C^{15}H^{26}Az^2O.H^2SO^4(H^2O)^x$; $x = 5$ pour les sels crist. dans l'eau. La rétamine donne des sels neutres, contenant 2 mol. d'acide monobasique ou 1 mol. d'acide bibasique pour 1 mol. d'alcaloïde, et des sels basiques contenant 1 mol. d'acide monobasique pour 1 mol. d'alcaloïde. G. ANDRÉ.

Caractérisation des alcaloïdes par leurs précipités microcristallins; VADAM [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. **4**, p. 485; 1.12.96]. — M. Popoff a préconisé l'emploi de l'acide picrique pour partager les alcaloïdes en divers groupes : ceux qui donnent un précipité amorphe, ceux qui donnent un précipité crist. de telle ou telle forme. Beaucoup d'alcaloïdes présentent ainsi un aspect caractéristique au microscope. Mais il est difficile avec un seul réatif d'avoir une indication suffisamment précise, et l'auteur, faisant pour cette méthode ce que Dragendorf avait fait pour la méthode de Stas, a institué une méthode combinée pouvant donner

une indication quand l'acide picrique n'en donne pas et permettant d'avoir pour chaque alcaloïde non pas une forme, mais deux, trois ou quatre formes crist. se contrôlant l'une l'autre.

Voici le principe de la méthode ; les détails seront donnés dans un mémoire ultérieur.

Le résidu alcaloïdique, extrait suivant les méthodes ordinaires, est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué au 1/50e, de manière à avoir une solution chlorhydrique au 1/200e environ.

On emploie des lamelles dites à concavité ; on en a un jeu de 12 préparées sur une table ; on dépose dans chaque lamelle, au moyen de compte-gouttes calibré, une goutte de solution alcaloïdique et une goutte d'un des réactifs indiqués plus loin.

On recouvre la préparation d'une lamelle et, après une demi-heure, on procède à l'examen microscopique.

Réactifs. — 1° R. de Mayer : $HgCl^2$ 13^{gr},54 ; KI 49^{gr},80 ; on étend d'eau à 1 litre ;

2° R. de Bouchardat : I 10 ; KI 20 ; H^2O 500 ;

3° Acide picrique : solution saturée ;

4° Chlorure d'or : solution au 1/20e ;

5° Chlorure de platine : solution au 1/20e ;

6° R. de Schulze : solution de phospho-antimoniate de sodium ;

7° R. de Scheibler : solution de phospho-tungstate de sodium ;

8° R. de Lepage : CdI^2 au 1/10e ;

9° Bichromate de potassium : solution saturée ;

10° Ferrocyanure de potassium : solution saturée ;

11° Ferricyanure de potassium : solution saturée ;

12° Nitroprussiate de sodium : solution au 1/10e.

En opérant comme il est dit plus haut on aura, suivant les cas : une cristallisation, un ppté amorphe, pas de ppté. On n'aura plus alors à hésiter qu'entre deux ou trois alcaloïdes.

Mais en comparant l'aspect de la préparation avec des préparations connues ou des dessins, on reconnaitra définitivement l'alcaloïde cherché. P. ADAM.

Dédoublement de la bande fondamentale des chlorophylles ; A. ETARD (*C. R.*, t. **124**, p. 1351 ; 14 juin 1897). — Deux colonnes de solution chlorophyllienne, semblables en tout, sauf la nature de la chlorophylle, envoient la lumière blanche qui les traverse sur la fente d'un spectroscope muni d'un prisme de renvoi à réflexion totale. On projette en même temps la raie du sodium, laquelle sert de repère permanent ; celle-ci traverse les deux spectres superposés et le micromètre. Ainsi, les plus petites différences entre deux

bandes chlorophylliennes deviendront visibles, puisque la raie D ne subira aucun déplacement. L'auteur fait un extrait sulfocarbonique de *lolium perenne* sec. La matière verte est redissoute dans l'alcool à 95°. Le résidu de la sol. alc. se dissout en partie dans la potasse aqueuse à 2 0/0. De la liqueur alcaline on régénère par un acide étendu une chlorophylle acide qu'on lave avec un excès de pentane. Cette *loliophylle* est instable dans ce dernier solvant : c'est une matière solide, amorphe, très colorante. En solution sulfocarbonique, sur une colonne de $0^m,15$ et à la dilution de 1/10000, on compte un certain nombre de bandes : $\lambda = 729$-635 ; 635-598 ; 580-564 ; 559-549 ; 528-507, donnant comme moyenne : 682, 616,5, 572, 554, 517. Des dilutions successives permettent de reconnaître l'axe véritable de ces bandes à bords nébuleux. Au 1/50000, 517 et 616,6 disparaissent ; 559-549 donne, comme axe définitif, 549 ; 580-564 donne 564. Au 1/100000, 564 a disparu, 549 est devenu sensiblement linéaire. A 1/500000, une seule ombre étroite reste visible au point $\lambda = 681,5$. La bande principale de la chlorophylle, d'après Chautard, n'est pas simple ; un examen attentif y fait découvrir une preuve de la diversité des chlorophylles. La large bande 729-635 fournit, à 1/50000, trois bandes dont les axes sont 708,5, 681,5, 654,5. Ainsi donc, il convient de faire usage de la méthode des dilutions successives si l'on veut compter exactement le nombre des bandes, lequel sert à caractériser l'espèce chimique d'une chlorophylle. G. ANDRÉ.

Sur le poids moléculaire moyen de la matière soluble dans les graines en germination ; L. MAQUENNE (*C. R.*, t. **125**, p. 576 ; 18.10.97). — L'auteur a déjà fait remarquer que le point de congélation des sucs végétaux doit être en rapport avec le poids moléculaire moyen des substances solubles que renferment ces sucs ; les variations de ce point de congélation peuvent fournir un renseignement sur les métamorphoses que subissent les principes immédiats pendant le développement d'un végétal. Cette méthode est applicable à toutes les phases de la végétation et à tous les organes ; elle ne nécessite pas la connaissance de la composition des liquides examinés. On fait donc germer des graines, puis, au bout d'un certain temps, on les broie et on les presse ; le suc est soumis à la congélation, puis filtré et évaporé à sec. On connaît ainsi la quantité de matière soluble qu'il contient et le nombre moyen des molécules présentes. De ces deux données on déduit, par le calcul, le poids moléculaire que devrait avoir une substance, supposée unique, pour donner, sous le même poids, la même temp.

de congélation. Ce nombre ainsi calculé, l'auteur le nomme *poids moléculaire moyen*. On peut aussi additionner d'eau le suc, de façon à en permettre la filtration et on opère comme plus haut. On trouve ainsi que les poids moléculaires moyens, pour chaque espèce, décroissent à mesure que la germination s'avance ; donc, la transformation des matières de réserve ne consiste pas simplement en une métamorphose d'amidon en sucre et d'albuminoïdes en amides simples ; cette solubilisation est graduelle, elle aboutit à des composés, complexes d'abord, puis de plus en plus simples, dont les termes ultimes sont le glucose et l'asparagine.

Cette dégénérescence des matières de réserve est l'inverse de ce qui a lieu dans la maturation. En examinant les feuilles de différents âges sur du blé vert, peu après sa floraison, on voit que le poids moléculaire moyen de la matière soluble s'accroît à mesure que cette matière émigre vers le sommet, à mesure qu'elle se rapproche de la forme qu'elle aura définitivement dans la graine.

G. ANDRÉ.

La coléoptérine, un pigment rouge dans les élytres de quelques coléoptères ; A. B. GRIFFITHS (*C. R.*, t. **124**, p. 1460 ; 21 juin 1897). — Le pigment rouge des élytres des coléoptères examinés par l'auteur est amorphe ; il répond à la formule $C^7H^5AzO^8$. Il se dissout dans alcool, éther, sulfure de carbone, ac. acétique.

G. ANDRÉ.

Sur la casse des vins, interprétation nouvelle basée sur le rôle du fer ; H. LAGATU (*C. R.*, t. **124**, p. 1461 ; 21 juin 1897). — Les observations qu'a faites l'auteur sur le rôle des sels de fer dans la casse des vins le portent à formuler la théorie suivante : un vin cassable contient un excès de fer ferreux qui, à l'air, se transforme en fer ferrique avec et sans le secours d'une diastase oxydante. Sous la modification ferrique, le métal est précipité par les tannins. L'influence, plus ou moins favorable, de certains acides organiques (citrique, tartrique) sur la casse s'explique si l'on songe que ces acides engagent le fer dans des combinaisons sur lesquelles les tannins ont peu d'action. G. ANDRÉ.

Influence des matières colorantes sur la fermentation des vins rouges très colorés ; P. CARLES et G. NIVIÈRE (*C. R.*, t. **125**, p. 452 ; 20.9.97). — Les expériences des auteurs les amènent à formuler les conclusions suivantes : la transformation incomplète du sucre dans les moûts très colorés est due à la matière colorante et non à l'acidité ; des décoctions de sureau, acidifiées ou non,

donnent le même résultat. Cette matière colorante, voisine des tannins, agit comme antiseptique sur les microorganismes de la fermentation. G. ANDRÉ.

Étude de la transformation des matières sucrées en huile dans les olives; C. GERBER (*C. R.*, t. **125**, p. 658; 2.11.97). — La preuve directe de la transformation des matières sucrées et, en particulier, de la mannite, en corps gras, dans les olives, est fournie par l'étude des échanges gazeux entre l'atmosphère et les olives aux diverses phases de leur développement. En effet, le quotient respiratoire $\frac{CO^2}{O}$, des olives est inférieur à l'unité pendant leur jeune âge, alors que ces fruits contiennent une forte proportion de mannite et une très faible quantité de corps gras. Ce même quotient devient supérieur à l'unité quand les olives, encore vertes, grossissent, alors que de Luca avait constaté, il y a longtemps, la diminution de mannite et l'augmentation de corps gras. Le quotient respiratoire, plus grand que l'unité, des olives séparées de l'arbre pendant la période précédente, diminue peu à peu de valeur et devient plus petit que l'unité lorsqu'on continue l'expérience pendant quelques jours : la mannite a alors complètement disparu.

Or, si la mannite était simplement oxydée, le quotient serait plus petit que 1 ; si la mannite se transforme en corps gras, il est évident que ce quotient doit être plus grand que 1 : c'est ce qu'on constate par l'expérience. G. ANDRÉ.

Procédé de séparation et de distillation du brome d'un mélange de chlorure et de bromure alcalins; H. BAUBIGNY et P. RIVALS (*C. R.*, t. **125**, p. 527; 11.10.97). — Cette séparation, les auteurs l'effectuent dans un courant d'air et condensent les vapeurs de brome dans la potasse (3 à 5 0/0) de la façon suivante : On introduit dans un ballon à long col le mélange de chlorure et de bromure alcalins avec les poids nécessaires de sulfate de cuivre et d'eau ; on ajoute ensuite le permanganate. On chauffe en faisant passer un courant d'air saturé de vapeur d'eau à la même température que celle où se trouve le ballon de la réaction : ceci a pour but de maintenir constant le volume du liquide dans ce dernier. A la fin de l'expérience, le liquide alcalin qui a condensé le brome est additionné de SO^2, puis d'un mélange de nitrate d'argent et d'acide nitrique. SO^2 réduit les composés oxygénés du brome ; on chauffe, SO^2 et le sulfite d'argent sont détruits par oxydation, il ne

reste plus que du bromure d'argent. Le contenu du ballon à réaction ne contient plus alors que le chlore. G. ANDRÉ.

Séparation et dosage par voie directe du chlore et du brome contenus dans un mélange de sels alcalins ; H. BAUBIGNY et **P. RIVALS** (*C. R.*, t. **125**, p. 607 ; 26.10.97). — Les auteurs ont déjà montré que, pour arriver à la décomposition totale des bromures alcalins, il faut un excès de sel de cuivre ; ils examinent aujourd'hui l'influence de la concentration relative de la solution du sel métallique. Leurs déterminations montrent que les dernières traces de brome sont chassées d'autant plus vite de la liqueur que l'évaporation en a plus réduit le volume : l'action étant encore incomplète au bout d'un temps fort long, même en augmentant la quantité de sel de cuivre, si on opère avec une dissolution trop étendue. Le volume liquide n'est pas lui-même un obstacle à l'élimination rapide du brome à 100°, pourvu que l'on conserve le degré de saturation en sulfate de cuivre.

Or, dans les mêmes conditions, les chlorures se comportent ainsi : la quantité de chlore dégagé décroît si la richesse en cuivre et en manganèse de la solution diminue ; mais, de plus, elle décroît, *jusqu'à s'annuler presque*, si un volume donné du mélange oxydant ne contient pas un poids de chlorure supérieur à une proportion déterminée. — Voici donc comment il conviendra d'opérer : on dissoudra un poids de sel ne renfermant pas plus de chlore qu'il n'y en a dans $0^{gr},25$ NaCl dans 100 cc. d'une solution contenant 15 à 16 0/0 $CuSO^4.5H^2O$ et 7 à 8 0/0 $KMnO^4$; on pourra ainsi effectuer la séparation du brome et du chlore, le premier étant seul mis en liberté. Les nombres fournis à cet égard par les auteurs sont très satisfaisants. G. ANDRÉ.

Emploi de la fluorescéine pour la recherche de traces de brome dans un mélange salin ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. **125**, p. 654 ; 2.11.1897). — Du papier trempé dans une solution acétique de fluorescéine et dont la teinte est plus ou moins jaune, puis imbibé d'eau donne, à la moindre trace de brome, une coloration rose due à l'éosine qui se forme alors. Ce procédé permet de reconnaître aisément si toute trace de brome a disparu quand on traite le sel à analyser par le mélange oxydant décrit antérieurement par l'auteur.

L'usage du papier de fluorescéine ne saurait être recommandé en présence de chlore libre, mais le principe de la méthode peut être utilisé en transformant préalablement les deux éléments halo-

gènes en chlorure et bromure, et en ramenant ainsi la question à l'étude d'un mélange de ces deux sels. G. ANDRÉ.

Dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium; I. G. KRAMERS (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **15**, n° 2, p. 138). — Lorsque, dans une solution d'un sel neutre de quinine on ajoute du nitroprussiate de sodium, il se forme un ppté huileux qui se prend bientôt en une masse d'aiguilles roses. Si l'on opère à chaud, on obtient directement le produit à l'état crist. Les crist. sont constitués par du nitroprussiate de quinine

$$(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^4Fe^2(CAz)^{10}(AzO)^2H^4 + H^2O.$$

Ce corps crist. dans l'alcool en prismes rhomboïdaux, grenat foncé, fusibles à 177-185° en passant au vert, puis au bleu. Exposés aux rayons solaires au sein d'une solution de nitroprussiate alcalin, ils se colorent en bleu.

Le nitroprussiate de quinine est très peu soluble dans l'eau froide et les sels correspondants des autres bases du quinquina le sont un peu plus. Le nitroprussiate de sodium peut donc servir à rechercher des traces d'alcaloïdes étrangers dans le sulfate de quinine. On précipite la quinine par le nitroprussiate de soude et on filtre; la liqueur ne doit pas précipiter par l'ammoniaque. Ce procédé se prête encore au dosage de la quinine dans les sels commerciaux; les résultats sont exacts à 1 0/0 près. E. BLAISE.

Sur le dosage gravimétrique des sucres et du maltose en particulier, au moyen de la liqueur de Fehling; H. ELION (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **15**, n° 2, p. 116). — Le pouvoir réducteur du maltose semble s'accroître lorsque la proportion de ce sucre diminue par rapport à celle de la liqueur de Fehling; l'auteur montre que ce fait est dû en réalité à la décomposition partielle et spontanée de la liqueur cuivrique. Cette action secondaire se fait moins sentir si l'on réduit à deux minutes la durée du chauffage.

E. BLAISE.

Réactif molybdique; G. MEILLÈRE [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 3, p. 61]. — On sait avec quelle facilité s'altère le réactif molybdique, tel qu'on le prépare dans les laboratoires.

La formule suivante donne un réactif très sensible, inaltérable à 100°.

A 200 centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque à 15 0/0,

on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi en volume, puis 30 centimètres cubes d'acide nitrique pur. P. ADAM.

Dosage de l'acide nitrique dans les eaux de la Seine, de l'Yonne et de la Marne, pendant les dernières crues ; Th. SCHLŒSING (*C. R.*, **t. 123**, p. 919). — Les dosages de l'acide nitrique dans l'eau de la Seine, de l'Yonne et de la Marne, pendant la dernière crue, ont donné à M. Th. Schlœsing, les résultats suivants :

	Acide nitrique dans un litre.
	cc
Yonne à Montereau	5,08
Haute-Seine à Montereau	3,13
Marne à Charenton	4,16
Seine à Paris	4,50

Ces titres nitriques, en temps de grande crue, sont de beaucoup supérieurs à celui qu'avait observé Boussingault en 1876 ; ce savant trouva en effet $1^{mg},2$ seulement par litre.

M. Schlœsing cherche la cause de cette différence.

Les eaux des grandes crues sont fournies, à la fois, par les sources pérennes qui possèdent, en général, des titres nitriques peu variables, par les sources non pérennes ou éphémères qui présentent une grande variabilité de titres et par les ruissellements dont le titre est constamment très faible. A certains moments, surtout à la fin de l'été, il y a, dans une foule de terrains, une masse considérable de nitrates prêts à être entraînés par les pluies vers des sources éphémères et de là dans les cours d'eau.

Si l'on compare les circonstances climatériques qui ont précédé la crue de 1876 dont le maximum a eu lieu le 17 mars, et celles qui ont précédé la crue de 1896 dont le maximum s'est manifesté le 1er novembre, on observe qu'en 1876, la terre a été saturée d'eau en automne, qu'elle est restée à peu près en cet état pendant l'hiver, que de grandes pluies en février ont pu, dès leur début, entraîner les nitrates et achever le lavage du sol. Les pluies suivantes, encore très abondantes, n'ont plus apporté de nitrates aux sources éphémères.

Au contraire, en 1896, les pluies, jusqu'au 15 octobre, se sont bornées à imbiber le sol à saturation et à acheminer leurs dissolutions vers les sources. A partir de cette date, de nouvelles pluies ont déversé les dissolutions nitrées dans les cours d'eau, principalement par les sources éphémères, qui ont ainsi contribué à soutenir les taux élevés des nitrates.

L'auteur estime qu'en continuant ce genre d'étude, on arrivera probablement à cette conclusion : que les grandes crues d'automne contiennent beaucoup plus de nitrates que celles de la fin de l'hiver. G. ANDRÉ.

Recherche du caramel dans les vins. Confusion possible avec les couleurs dérivées de la houille ; A. J. DA CRUZ MAGALHAIS (*C. R.*, t. **123**, p. 896). — Le caramel est fréquemment employé, au moins en Portugal, pour donner aux vins blancs liquoreux un vieillissement factice. Les matières colorantes du caramel peuvent faire naître une confusion avec les matières colorantes de la houille, dans la recherche de ces dernières.

1° L'ébull. d'un vin coloré au caramel avec une solution à 10 pour 100 de sulfate de potassium et un morceau de laine mordancée teint la laine en jaune orangé.

2° Après traitement par le sous-acétate de plomb, un tel vin passe à la filtration avec une couleur jaune et cède cette matière colorante à l'alcool amylique.

3° Traité par un excès d'ammoniaque, un vin au caramel cède à l'alcool amylique sa couleur orange.

4° Enfin, après traitement (à froid et à chaud) par l'oxyde jaune de mercure, un vin au caramel donne, après filtration, un liquide orange.

On pourrait donc être conduit à conclure que le vin est coloré avec un ou plusieurs dérivés de la houille, couleur jaune orange.

L'auteur s'est assuré qu'un vin pur, de même type, ne donne aucune des réactions ci-dessus ; il présente ces réactions lorsqu'on y ajoute du caramel fait avec du sucre ordinaire. Le caramel, suivant qu'il a été préparé avec le dextrose ou avec le saccharose, présente quelques différences en présence des réactifs indiqués ci-dessus. G. ANDRÉ.

Détermination de l'huile de résine dans l'essence de térébenthine ; A. AIGNAN (*C. R.*, t. **124**, p. 1367 ; 14 juin 1897). — Lorsqu'on soumet l'essence de térébenthine pure à la distillation, à mesure que l'opération s'avance, le pouvoir rotatoire du liquide recueilli diminue. Il en est de même lorsque l'on opère sur de l'essence fraudée avec de l'huile de résine. Mais tandis que les premières portions distillées donnent à peu près les mêmes rotations que les portions correspondantes obtenues avec l'essence pure, l'huile qui s'accumule dans le résidu lui communique un pouvoir rotatoire notablement inférieur à celui que fournit le résidu correspon-

dant de l'essence pure. En introduisant 4 0/0 d'huile de résine dans l'essence de térébenthine, la rotation ω_D, présentée sous une épaisseur de 20 cent. par le résidu d'une semblable distillation, est affaiblie de $n + 5°,30'$ au moins. En rectifiant à 100° ($H = 0^m,06$) une essence à 0,5 0/0 d'huile de résine, on peut même obtenir un résidu *dextrogyre*. L'essence pure, traitée de même, ne donne jamais que des résidus lévogyres. G. ANDRÉ.

Recherches sur la formation des réserves oléagineuses des graines et des fruits; C. GERBER (*C. R.*, t. **125**, p. 732; 8.11.97). — Suivant certains physiologistes, l'huile, formée dans toutes les parties vertes de la plante, viendrait se déposer dans les réserves des graines; d'autres, au contraire, pensent que cette élaboration de l'huile a lieu dans la graine elle-même.

Si les substances sucrées se transforment en huile, on devra constater, pendant cette transformation chez les graines et fruits oléagineux, un quotient respiratoire plus grand que l'unité. Or, chez le ricin, le rapport $\frac{CO^2}{O}$ est < 1 pendant le jeune âge tant que la consistance de la graine est molle; il devient > 1 quand cette consistance devient ferme et quand le tégument, blanc et mince jusque-là, se colore et devient résistant: dans cette période, la proportion des matières sucrées diminue et celle des matières grasses augmente beaucoup. $\frac{CO^2}{O}$ redevient < 1 quand les graines sont devenues complètement dures et que leur tégument est coloré et résistant; il n'existe plus que des traces de matière sucrée et l'huile atteint son maximum.

D'autres graines oléagineuses présentent exactement les mêmes particularités. G. ANDRÉ.

Sur le caroubinose et sur le mannose; Alberda van EKENSTEIN (*C. R.*, t. **125**; p. 719; 8.11.97). — L'auteur montre que le caroubinose de M. J. Effront est identique au d.-mannose. Le pouvoir rotatoire plus élevé observé par M. Effront proviendrait de ce fait que le mannose serait mélangé avec des produits intermédiaires se formant pendant la saccharification incomplète.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 DÉCEMBRE 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. le président annonce la mort de M. Joseph Vandeersdaele, membre de la Société.

M. le président rappelle que « les nouveaux membres résidents doivent payer la totalité de la cotisation fixe, *quelle que soit l'époque de leur admission* » (art. 50 du règlement). Tous les membres admis en 1897 doivent donc la cotisation de 1897. Ne prendront part aux élections que ceux à qui le diplôme aura été délivré « après l'acquittement du droit d'admission et de la cotisation annuelle » (art. 2).

Sont nommés membres résidents :

M. ROBIN, pharmacien, 22, boulevard St-Germain ;

M. TISSIER, 10, rue Florian ;

M. GUILLEMOT, 7, avenue Beaucourt, 248, rue du Faubourg-Saint-Honoré ;

M. HERRENSCHMIDT, 66, rue des Marais ;

M. JEAN, 155, boulevard Montparnasse ;

M. RICHE, 6, rue Hallé ;

M. GUILLAUME, 24, rue Raynouard ;

M. LAUZENBERG, 34, rue des Lyonnais.

M. ROY, 10, rue de Siam ;

M. MOREL, 38, boulevard Saint-Marcel ;

M. TRIBOT, 54, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie ;

M. SAUVALLE, 3, rue Crétet ;

M. UNTRAU, 72, boulevard Ornano ;

M. REYNÈS, 34, rue Saint-Jacques (hôtel des Thermes).

Est nommé membre non résident :

M. TEPLOF, colonel du génie impérial russe, 15, rue Vladimirskaïa (Saint-Pétersbourg).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. JOB (André), agrégé préparateur à l'Ecole normale supérieure, 45, rue d'Ulm, présenté par MM. SIMON et LESPIEAU ;

M. VIDAL (Louis), pharmacien de 1re classe, 7, rue du Rocher, présenté par MM. TANRET et VERNEUIL ;

M. CHESNEAU, professeur à l'Ecole des Mines, présenté par MM. CARNOT et LE CHATELIER.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. PADOVA (Robert), 397, rue Paradis, à Marseille, présenté par MM. REBOUL et CHANCEL ;

M. MAILLARD (Louis), préparateur à la Faculté de médecine, 25, rue Sigisbert-Adam, à Nancy, présenté par MM. HALLER et BÉHAL.

M. E. E. BLAISE a déposé un pli cacheté à la date du 20 décembre.

L'association des anciens élèves de l'Ecole de physique et chimie offre à la Société :

Une notice nécrologique sur M. Paul Schutzenberger, par M. Armand Gautier.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les procès-verbaux des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux ;

Observations pluviométriques et thermométriques faites dans le département de la Gironde, de juin 1896 à mars 1897, par M. G. Rayet ;

Une monographie du pétrole de la Roumanie, par M. A. de Richard, ingénieur des mines ;

Le *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg*, 5e série, t. 7, no 2 ;

Une traduction en anglais, faite par M. Dobbin, autorisée par le conseil, de deux conférences de Pasteur *Sur la dissymétrie moléculaire*.

M. TANRET a reçu deux propositions de revision des statuts. On mettra à un ordre du jour ultérieur la nomination de la commission statutaire.

M. Béhal a isolé des huiles lourdes de bois privées d'acides et de créosote une série de cétones.

Il traite ces huiles par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée qui enlève ces cétones au mélange qui les contient.

La solution acide étendue et distillée les régénère. Il sépare les différentes cétones qui constituent le mélange en en faisant les oximes puis leurs dérivés benzoylés. Il régénère les cétones pures de ces divers produits.

Il a établi la constitution d'une de ces cétones bouillant à 192°, fondant à 12°, donnant une oxime fusible à 121°,5 et dont le dérivé benzoylé fond à 167°. C'est une cyclométhylhepténone

```
        CH²
   H²C/   \CO
    HC     CH²
      \\  /
        C
        |
       CH³
```

Elle ne se combine pas au bisulfite de sodium; oxydée, elle fournit exclusivement de l'acide acétique et de l'acide lévulique.

Elle donne avec le brome un dérivé d'addition $C^7H^{10}Br^2O$, fusible à 87°, très soluble dans l'alcool et l'éther de pétrole chaud.

Cette cétone possède une réaction caractéristique; une goutte chauffée avec une petite quantité de perchlorure de phosphore donne une coloration bleue extrêmement intense. La matière colorée ainsi formée est soluble dans l'alcool absolu mais se décolore au contact de l'eau et des alcalis.

M. Béhal poursuit l'étude des divers composés qui constituent le mélange signalé plus haut.

M. E.-E. Blaise a réalisé la synthèse de l'acide térébique par condensation du bromo-succinate d'éthyle avec l'acétone. Cette condensation qui ne s'effectue pas, ou au moins ne se fait qu'avec une extrême lenteur sous l'influence du zinc, se produit au contraire très rapidement en présence du couple zinc cuivre. M. Blaise se propose de généraliser cette méthode et en particulier de l'appliquer aux acides cétoniques et aux corps qui renferment une ou plusieurs fonctions cétoniques ou aldéhydiques dans leur molécule en même temps qu'une fonction halogénée.

M. Amand Valeur a cru trouver dans la préparation de quinhydrones mixtes le moyen de déterminer la constitution des quinhydrones.

Il a fait réagir d'une part la toluquinone sur l'hydroquinone ordinaire, et d'autre part la quinone ordinaire sur l'hydrotoluquinone. Le produit s'est trouvé être le même dans les deux cas.

L'action de la thymoquinone sur l'hydroquinone ordinaire ou l'action réciproque de l'hydrothymoquinone sur la quinone ordinaire donnent également un produit identique.

Ces deux quinhydrones mixtes sont dissociées en solution ; elles sont décomposées par la chaleur ou par l'action de la vapeur d'eau en donnant dans tous les cas de l'hydroquinone ordinaire et la quinone dont le poids moléculaire est le plus élevé. Ainsi, la combinaison de la quinone ordinaire et de l'hydrothymoquinone, donne uniquement de la thymoquinone et de l'hydroquinone ordinaire.

Biltris, qui a déjà étudié ces réactions, en a conclu que les quinhydrones ne sont pas des combinaisons moléculaires. Il semble dès lors pour expliquer l'identité des produits obtenus par les deux actions inverses :

(1) Thymoquinone + hydroquinone

(2) Quinone ordinaire + hydrothymoquinone

qu'on doive admettre la constitution suivante :

$$C^6H^4{<}{}^{OH}_{O}\!\!-\!\!-\!\!-{}^{HO}_{O}{>}C^6H^2{<}{}^{CH^3}_{C^3H^7}.$$

M. Amand Valeur croit, au contraire, que la seconde réaction se ramène à la première : la quinone ordinaire agirait comme oxydant, transformerait l'hydrothymoquinone en thymoquinone pendant qu'elle-même passerait à l'état d'hydroquinone, de telle sorte que, seule la première phase de la réaction différerait.

Il expose les raisons qui plaident en faveur de cette manière de voir et montre qu'en l'absence de tout solvant, le premier effet de l'action de la quinone ordinaire sur l'hydrothymoquinone et sur l'hydrotoluquinone est la mise en liberté des quinones correspondant à ces diphénols. Les quinhydrones doivent donc être considérées comme de simples combinaisons moléculaires.

M. Louis Simon signale une réaction colorée sensible, particulière à l'aldéhyde éthylique. Lorsqu'on mélange quelques gouttes de nitroprussiate, d'aldéhyde et de triméthylamine en solution aqueuse, il se développe une coloration bleue qui peut servir à caractériser des traces d'aldéhyde en solution dans l'eau (1/1000) ou dans les dissolvants organiques (alcool, acétone, éther).

Cette réaction ne paraît pas se produire avec les autres corps

aldéhydiques ou cétoniques : aldéhydes formique, propylique, isobutylique, benzylique, paraldéhyde, chloral, acétone, acétophénone et ses dérivés, acide phénylglyoxylique, glucose, camphre, etc.

La coloration vire au rouge par addition de potasse (réaction de Legal) et disparaît par addition d'ammoniaque, ce qui différencie l'aldéhyde éthylique de l'acide pyruvique qui, au contact de l'ammoniaque et du nitroprussiate, donne une coloration bleue caractéristique et une coloration bleue ou violette avec les amines, dans les mêmes conditions.

La coloration bleue est très sensible, plus sensible même que le réactif de Schiff préparé sans précautions spéciales, mais elle est fugace et disparaît au bout d'un quart d'heure pour les dilutions extrêmes; peut-être cela tient-il à l'action inhibitrice ultérieure d'un peu d'ammoniaque produite dans la réaction.

M. André signale la façon dont se comportent à la distillation des mélanges d'acides propionique, acétique et formique avec la pyridine. Il passe à point fixe une certaine quantité de liquide possédant une composition déterminée. Ces divers liquides, soumis à l'ébullition dans le vide, fournissent parfois un liquide ayant même composition que le liquide initial, parfois se résolvant en deux autres de composition différente. Les combinaisons ainsi formées sont donc instables, elles sont complètement dissociées dans l'eau, car leur titre acide, pris au tournesol ou à la phtaléïne, répond exactement à celui de l'acide entrant dans la combinaison; la pyridine ne neutralise donc pas une quantité appréciable des acides avec lesquels elle est combinée.

M. Thomas en faisant réagir le chlorure ferrique sur le benzène a observé, même à température ordinaire, un dégagement notable d'acide chlorhydrique, en même temps qu'une réduction partielle du chlorure. Ce fait étant en contradiction absolue avec les expériences antérieures de M. Page, l'auteur s'est proposé d'étudier l'action générale des chlorures métalliques sur les carbures. Les réactions qu'il a déjà obtenues avec le chlorure ferrique sont les suivantes :

1° L'attaque du benzène donne naissance à du monochlorobenzène. Les rendements sont très mauvais; la réaction donnant lieu à un dépôt de charbon considérable.

2° Le monochlorobenzène est à son tour facilement attaqué et transformé en benzène dichloré. Le dérivé 1-4 est facile à caractériser.

Par une série de chlorurations successives, il est probable qu'on

peut obtenir ainsi le plus grand nombre des benzènes chlorés. M. Thomas a en effet constaté que le dichlorobenzène était facilement transformé en benzène trichloré (le dérivé 1-2-4 se forme en grande quantité), et que le tétrachlorobenzène se laisse encore très facilement attaquer par le chlorure ferrique.

3° La réaction ne s'applique pas seulement au benzène, mais paraît générale. Le toluène en particulier s'attaque comme le benzène en donnant des toluènes monochlorés.

L'action du chlorure ferrique sur le naphtalène donne de même naissance à un dégagement abondant de gaz chlorhydrique.

Ce mode d'action ne semble pas appartenir à la fonction carbure aromatique, mais semble s'appliquer plutôt aux noyaux cycliques puisque des corps autres que les carbures, le phénol par exemple sont encore susceptibles de s'attaquer facilement à basse température par le chlorure ferrique.

L'auteur se propose d'étendre son étude en déterminant le mode d'action des chlorures métalliques sur les corps à fonctions diverses.

M. Lebeau poursuivant ses recherches sur le glucinium et ses composés, a étudié les alliages que peut fournir ce métal. Il décrit une méthode générale de préparation qui lui a permis de les obtenir et qui consiste à réduire le mélange des oxydes par le charbon au four électrique. Les alliages de glucinium et de cuivre sont très facilement obtenus, ce sont des bronzes ressemblant beaucoup aux bronzes d'aluminium. On peut faire également les alliages de glucinium et de Cr, Mo, Tg, Ag, etc.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 8. — Spectres de dissociation des sels fondus : soufre ; par M. A. de GRAMONT.

Les sels contenant du soufre, sulfures ou sulfates, donnent avec le dispositif antérieurement décrit, et l'étincelle condensée, un très brillant spectre de lignes du soufre, le même qu'avec les sulfures métalliques solides (minéraux conducteurs, par exemple) et qu'a-

vec le soufre libre, fondu et solidifié sur deux électrodes à l'air libre, ou renfermé dans un tube de Salet. Les sels fondus ont l'avantage sur les minéraux de pouvoir être purifiés des matières étrangères venant compliquer le spectre, principalement dans le violet (fer ou calcium principalement). J'ai choisi pour l'étude les sulfates alcalins de préférence aux sulfures, ces derniers attaquant plus ou moins les fils ou spatules de platine sur lesquels on les fond. Si, dans le spectre de dissociation obtenu, les lignes de notable intensité sont toujours présentes, l'apparition des lignes faibles et peu visibles paraît dépendre des qualités de l'étincelle ou de la résistance à la dissociation du composé qui lui est soumis, et si par des variations correspondantes de ces deux facteurs, on peut obtenir le spectre de lignes complet, il ne faut pas, d'autre part, s'étonner de l'absence de quelques-unes des plus faibles raies à un moment et pour des conditions déterminées. Je donnerai donc ici l'ensemble des lignes du soufre produites par la décharge du condensateur, soit avec le soufre libre, soit avec les sels fondus, soit avec les minéraux. Les mesures, faites avec le spectroscope à deux prismes, sont rapportées au spectre normal de Rowland. Les lettres grecques désignant les groupes principaux, sont celles du mémoire de M. Salet; j'y ai seulement ajouté les indications φ et ψ pour deux groupes de raies rouges, faciles à voir dans tous les composés du soufre.

	657.6	Assez bien visible.
	645.4	Faible.
S φ	641.65	Faible.
S φ	640.25	Bien marquée.
S φ	639.0	Bien marquée.
S ψ	632.0	Assez forte.
S ψ	630.95	Assez forte.
S ψ	629.1	Assez forte.
	615.35	Faible, douteuse.
	601.65	Très faible, dout.
	586.7	Assez bien visible.
	581.75	Très faible.
S α	567.3	Assez forte.
S α	566.3	Forte.
S α	565.2	Forte.
S α	564.3	Forte.
S α	562.3	Assez bien visible.
S α	560.85	Forte.
	558.4	Faible.
	556.95	Faible.
	555.95	Faible.
	552.85	Faible.
	551.45	Faible.
	550.85	Bien marquée.
S β	547.35	Assez forte.
S β	545.3	Forte.
S β	543.5	Forte.
S β	543.0	Assez forte.
S γ	534.35	Forte.
S γ	532.1	Forte.
	522.8	Bien vis., douteuse.
S δ	521.95	Assez forte.
S δ	521.3	Forte.
S δ	520.2	Forte.
	516.1	Assez bien visible
	514.35	Bien marquée.
	512.85	Faible.
	511.4	Faible.
	510.3	Bien marquée
	504.6	Bien visible

S ε	503.7	Bien visible.
	503.25	Forte.
	502.2	Assez forte.
	501.45	Bien visible, diffuse.
	499.55	Assez forte.
	494.2	Faible.
S ζ	492.55	Assez forte.
	490.5	Assez bien vis., diff.
	488.5	Faible, vague.
	482.7	A peine visible.
S η	481.5	Assez forte.
	480.5	Faible.
	479.4	Faible.
	478.2	Faible.
	476.6	A peine visible.
	475.7	A peine visible.
S θ	471.65	Assez forte.
	466.6	A peine visible.
	465.5	A peine visible.
	463.3	Assez bien visible.
	461.6	Faible, douteuse.
	456.2	Faible, diffuse.
S μ	455.2	Forte.
	452.6	Forte.
	448.5	Forte.
	446.45	Forte.
	442.85	Faible, diffuse.
	438.8	Faible, diffuse.
	435.0	Faible, diffuse.
	434.2	A peine vis., dout.
	433.6	Faible, douteuse,
	432.8	Faible, douteuse.
S π	429.55	Forte.
	428.4	Forte.
	427.9	Faible.
	426.95	Assez forte.
	425.95	Faible.
	425.15	Assez forte.
	424.15	Faible.
	422.55	Faible.
S ρ	417 env.	Faible, diffuse.
	416 env.	Faible, diffuse.
	415 env.	Faible, diffuse.

Je tiens à spécifier ici mes réserves sur l'attribution au soufre de toutes les raies que j'ai fait suivre de la mention : douteuse.

S ψ, formé de lignes vives, apparaît facilement dans tous les composés sulfurés. S α, dont les fortes raies sont voisines du groupe β de l'air, est caractéristique, mais difficile à dégager dans le cas de la présence simultanée de l'antimoine, de l'arsenic et du plomb, ce qui est assez fréquent dans les minéraux. S β, S γ, S δ, sont les groupes les plus vifs et les plus caractéristiques de ce spectre ; bien distincts même avec un seul prisme, l'intercalation des raies des métaux les atténue à peine, sauf celles du cuivre et du plomb pour S δ. Mais S γ paraît le groupe le plus persistant et le plus sensible du spectre. Malgré la vivacité de ses raies, S ε n'est pas d'un emploi analytique commode, car il est mêlé au groupe capital α de l'air, dont il est très difficile de se débarrasser tout à fait, même lorsque l'étincelle éclate au milieu du sel en fusion dans la flamme. Les trois lignes bleues S ζ, S η, S θ, relativement moins fortes dans les sels fondus que dans le soufre libre, sont cependant faciles à reconnaître. Les groupes S μ et S π, au contraire, sont souvent difficiles à distinguer dans les composés sulfurés où la condensation nécessaire pour dissocier ces derniers les élargit beaucoup jusqu'à les estomper. Je donne dans le tableau l'intensité de ces

raies dans le soufre libre. Sρ n'est visible qu'avec des appareils très lumineux et peu absorbants ; je ne l'ai pas reconnu d'une manière incontestable dans les composés.

En résumé, les groupes qu'on devra utiliser pour la recherche du soufre sont :

En première ligne : Sβ, Sγ, Sδ, dans le vert.

En seconde ligne : Sφ dans le rouge ; Sα, Sε, dans le vert ; Sζ, Sη, Sθ dans le bleu.

J'observerai, en terminant, que les lignes m'ont paru plus étroites, à bords plus vifs, et moins élargies par la condensation dans les sulfates que dans les sulfures. Cette différence ne m'a pas semblé jusqu'ici assez tranchée pour former un caractère bien distinctif.

N° 9. — Spectres de dissociation des sels fondus : phosphore ; par M. A. de GRAMONT.

Le spectre du phosphore est l'un des plus faciles à obtenir dans la dissociation des sels fondus, où la condensation par une seule bouteille de Leyde suffit à le faire apparaître. Le spectre de lignes ainsi produit est supérieur en netteté et en intensité lumineuse à celui des tubes de Plücker ou de Salet avec lesquels on l'avait, comme le soufre, exclusivement fait apparaître jusqu'ici. J'ai fait principalement usage pour l'étudier, des phosphates alcalins fondus ; voici les longueurs d'onde des lignes du phosphore que j'y ai mesurées en les rapportant au spectre normal de Rowland. Les désignations alphabétiques de raies sont celles de M. Salet dans son *Traité de Spectroscopie* : les lignes précédées du signe * n'avaient pas été vues par lui.

	650.7	Bien visible, diffuse.		* 541.0	Forte.
	645.9	Bien marquée.		* 538.6	Forte.
	608.9	Bien visible.		* 534.1	Forte, un peu diffuse.
Ph α	604.3	Très forte, vive.		531.2	Forte.
	603.55	Assez forte, vive.		529.3	Forte.
	602.6	Très forte, vive.	Ph δ	525.1	Très forte.
Ph β	549.95	Assez bien visible.		* 496.9	Assez bien vis., diff.
	546.3	Faible.		494.2	Bien marquée.
	545.4	Faible.	Ph ε	460.4	Très forte.
Ph γ	542.45	Très forte.		458.95	Très forte.

La différence d'intensité entre les raies indiquées *très fortes* et celles notées : *fortes* n'est pas considérable.

Les groupes les plus caractéristiques et les plus sensibles sont d'abord le triplet rouge Ph α et le doublet bleu Ph ε, très faciles à reconnaître à première vue, et en second lieu la série des raies vertes depuis Ph γ jusqu'à Ph δ. Celles qui n'ont pas été signalées par M. Salet, correspondent en intensité et à peu près en position avec les lignes que donne Plücker dans la planche de son mémoire et d'où M. Watts a approximativement déduit leur longueur d'onde.

N° 10. — Spectres de dissociation des composés phosphoreux solides ; par M. A. de GRAMONT.

Les composés solides phosphoreux donnent directement à froid, dans l'étincelle condensée éclatant entre leurs fragments, un aussi beau spectre de lignes du phosphore que les phosphates fondus. Une faible condensation suffit, même pour les corps non conducteurs mais volatilisables dans l'étincelle. Les proportions entre les intensités relatives des raies sont les mêmes que dans les sels fondus: ceux-ci peuvent donc fournir des spectres de comparaison (1). On reconnaît ainsi, aisément, dans les produits de l'industrie métallurgique les raies du phosphore au milieu de celles des métaux. Les phosphures de cuivre, par exemple, donnent un spectre du phosphore particulièrement brillant à cause du petit nombre de raies métalliques qu'ils présentent. Dans les divers types de fontes phosphoreuses, la multiplicité des raies du fer semblerait, au premier abord, rendre difficile la recherche du phosphore, très reconnaissable, au contraire, par l'aspect caractéristique du triplet orangé Ph α (604.3; 603.5, 602.6) dont la vivacité tranche sur le fond formé par le spectre du fer, notablement moins vif en cette région. Cette réaction est persistante pour les fontes à 2 0/0 de phosphore (2), mais elle devient passagère pour de moindres teneurs (3), puis de plus en plus fugitive, pour être à peu près invisible aux environs du millième. De même un phosphure métallique, insoluble dans les acides, et isolé par M. Friedel de la météorite de Canon Diablo, m'avait aussi donné les principales raies du phosphore au milieu de celles du fer et du nickel.

Sulfophosphures ou *thiohypophosphates*. — Je prendrai comme exemple d'examen spectral de corps solides non conducteurs, mais

(1) Voir le mémoire précédent.

(2) Venant des usines de Dudelange (Luxembourg).

(3) Fontes analysées au bureau d'essais de l'École des mines, et dues à l'obligeance de M. A. Carnot.

volatilisables dans la décharge, la nouvelle série de sulfophosphures découverts par M. Friedel (1), et obtenus par lui cristallisés, en tubes scellés à température élevée; ils correspondent aux formules $P^2S^6M^4_{I}$ ou $P^2S^6M^2_{II}$. M. Friedel ayant bien voulu m'en confier de petits éclats, j'ai constaté que leurs spectres d'étincelle directe sont ceux des minéraux naturels sulfurés correspondants, sulfures métalliques déjà décrits (2), mais qu'ils présentent, en plus, les raies du phosphore beaucoup plus fortes et plus vives que celles du soufre, bien que la teneur centésimale de ce corps soit environ trois fois plus forte que celle du phosphore, dans cette série de sulfophosphures. Une faible surface de condensation équivalant à une petite bouteille de Leyde d'environ 5 à 6 décimètres carrés, suffit pour faire apparaître, bien net, le spectre du phosphore, tandis qu'il faut faire usage de 2 à 3 jarres (environ 25 à 35 décimètres carrés) pour avoir celui du soufre, dont l'intensité ne paraît pas être toujours la même que dans les minéraux correspondants. Ainsi, dans $P^2S^6Fe^2$, les lignes du soufre sont plus brillantes et mieux visibles que dans la Pyrite, tandis qu'avec $P^2S^6Cu^4$ elles sont moins vives que dans la chalcosine. $P^2S^6Ag^4$, peut être comparé à l'argyrose, $P^2S^6Pb^2$ à la galène, $P^2S^6Hg^2$ au cinabre; tous trois sont meilleurs conducteurs que les composés de l'étain $P^2S^6Sn^2$ et P^2S^6Sn qui exigent trois jarres pour donner un bon spectre du soufre, et ne peuvent être rapprochés d'aucun minéral correspondant.

Ces exemples suffiront à montrer la facilité et la simplicité de la méthode d'analyse spectrale directe des composés solides, même peu conducteurs; un peu de pratique permettrait, par de légères variations dans le dispositif, de l'appliquer à des substances très différentes.

N° 11. — Sur le cérium; par M. O. BOUDOUARD.

Continuant les travaux sur les terres rares, auxquels mon regretté maître, P. Schützenberger, m'avait fait l'honneur de m'associer, j'exposerai dans ce mémoire les résultats auxquels je suis arrivé en étudiant l'acétate de cérium et le sulfate de cérium.

Acétate de cérium. — 174 gr. de sulfate de cérium, *exempt de thorium*, sont dissous dans l'eau et traités par la quantité corres-

(1) *Comptes Rendues de l'Acad. des Sciences*, t. **119**, 23 juillet 1894; *Bull. Soc. Chim.*, 1874.

(2) *Analyse spectrale directe des minéraux.* Paris, 1895; *Bull. Soc. franc. de minéralogie*, 1895.

pondante d'acétate de plomb pour obtenir l'acétate de cérium. L'excès de plomb est enlevé par un courant d'hydrogène sulfuré; après séparation du sulfure de plomb par filtration, la solution, abandonnée à elle-même, laisse déposer, *à froid*, au bout de très peu de temps, un précipité blanc assez abondant qui a été recueilli.

L'analyse de cet acétate a été faite par calcination du sulfate; à ce sujet, je ferai remarquer que toutes les déterminations de poids atomiques qui seront mentionnées dans le cours de ce travail ont pour but d'indiquer la marche de l'expérience; les résultats obtenus ne sont donc que des données relatives : ils n'en subsisteront pas moins.

Acétate déposé à froid.

Sulfate anhydre....................	4,6310	137,85
Oxyde obtenu......................	2,7910	

L'analyse de cet acétate a été également faite par combustion :

Prise d'essai.................	1gr,1149	
Oxyde restant.................	0,8261	
Eau obtenue..................	0,2908	(d'où C = 0,0793)
CO^2 obtenu..................	0,2232	(d'où H = 0,0248)

ce qui correspond à la composition centésimale suivante : H, 2.22; C, 7.11; Ce, 60.13; O, 30.54 (par diff.).

Nous sommes en présence d'un acétate basique de cérium, la composition centésimale de l'acétate neutre $(C^2H^3O^6)^6Ce^2$ étant : H, 2.86; C, 22.88; Ce, 43.80; O, 30.46.

Un acétate analogue à celui dont je viens de parler a été transformé en sulfate, et ce sel soumis à des cristallisations fractionnées :

Première cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	6,0617	140,7
Oxyde obtenu......................	3,6775	

Eaux-mères.

Sulfate anhydre employé...........	4,6972	138,5
Oxyde obtenu......................	2,8350	

Dans toutes les cristallisations fractionnées qui seront effectuées, les eaux-mères seront toujours précipitées par l'alcool; le sulfate ainsi obtenu, après dessiccation, est repris par l'eau froide et amené de nouveau à cristallisation. Cette précaution est prise afin d'obtenir des sels absolument neutres.

La solution claire provenant de la filtration de l'acétate basique précité a été concentrée au bain-marie; il s'est formé presque aussitôt un nouveau dépôt, peu abondant du reste, dont on a pris le poids atomique :

Première cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	1,9235	137,35
Oxyde obtenu.....................	1,1578	

Eaux-mères.

Sulfate anhydre employé.....	1,4338	135,1
Oxyde obtenu.....................	0,8585	

L'acétate de cérium restant dans la solution a été ensuite amené à cristallisation, en ayant soin toutefois de laisser une eau-mère. Les cristaux ainsi obtenus ont été chauffés avec de l'alcool en tube scellé, pendant plusieurs heures, au bain-marie bouillant. Le produit ainsi obtenu a été évaporé à sec et repris par l'eau : un résidu est resté sur le filtre ; l'analyse qui en a été faite a donné :

Sulfate anhydre employé...........	0,7115	135,9
Oxyde obtenu.....................	0,4268	

La solution aqueuse a été transformée en sulfate, et on a fait une cristallisation fractionnée :

Première cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	2,0890	136,5
Oxyde obtenu.....................	1,2550	

Eaux-mères.

Sulfate anhydre employé...........	2,8778	137,4
Oxyde obtenu.....................	1,7325	

Enfin, les eaux-mères séparées plus haut ont été précipitées par l'alcool ; l'acétate ainsi obtenu a été transformé en sulfate, et celui-ci amené à cristallisation :

Première cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	3.8686	139,1
Oxyde obtenu.....................	2,3403	

Eaux-mères.

Sulfate anhydre employé...........	0,7859	136,05
Oxyde obtenu.....................	0,4816	

Emploi de l'eau oxygénée. — I. Si à une solution d'acétate de

cérium, on ajoute un excès d'eau oxygénée, il se produit un précipité jaune brun ; la précipitation ayant lieu à chaud, il ne faut pas cependant prolonger trop longtemps l'action de la chaleur ; d'autre part, la précipitation n'est pas totale.

Dans un essai, on a ainsi obtenu 6 grammes d'oxyde qui ont été transformés en sulfate, et celui-ci soumis à une cristallisation fractionnée. Les résultats sont les suivants :

Première cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	2,7505	137,15
Oxyde obtenu.....................	1,6548	

Eaux-mères.

Sulfate anhydre employé...........	2,3419	137,6
Oxyde obtenu.....................	1,4105	

Les oxydes ont été mélangés de nouveau, transformés en sulfates, et ceux-ci soumis à une nouvelle cristallisation fractionnée qui a donné :

Première cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	2,7325	137,15
Oxyde obtenu.....................	1,6440	

Deuxième cristallisation (a).

Sulfate anhydre employé...........	1,2725	137,35
Oxyde obtenu.....................	0,7660	

Deuxième cristallisation (b).

Sulfate anhydre employé...........	1,7425	137,6
Oxyde obtenu.....................	1,0495	

Ainsi, l'eau oxygénée agissant sur l'acétate de cérium pur sépare un oxyde dont le poids atomique du métal correspondant varie entre 137,15 et 137,6, c'est-à-dire que l'écart maximum est à peine 5 dixièmes.

II. — La partie non précipitée par l'eau oxygénée a été additionnée d'acide oxalique. L'oxalate de cérium ainsi obtenu a été calciné, et l'oxyde transformé en sulfate. On a fait deux cristallisations ; la première cristallisation a été reprise et fractionnée en deux nouvelles portions :

Première cristallisation (a).

Sulfate anhydre employé...........	4,4535	137,85
Oxyde obtenu.....................	2,6840	

Première cristallisation (b).

Sulfate anhydre employé...........	5,0498	139,9
Oxyde obtenu.....................	3,0578	

Deuxième cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	4,2965	138,85
Oxyde obtenu.....................	2,5955	

L'oxyde ayant donné 137,85 a été transformé en sulfate et soumis à une cristallisation fractionnée ;

Première cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	7,2835	138,5
Oxyde obtenu.....................	4,3960	

Deuxième cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	4,6145	133,75
Oxyde obtenu.....................	2,7540	

Précipitation fractionnée par le sulfate de potassium. — Une solution de sulfate céreux a été additionnée de 20 gr. de sulfate de potassium ; il s'est produit un précipité de sulfate double que je désignerai par S. D. n° 1. La liqueur claire a été précipitée par une nouvelle quantité égale de sulfate de potassium, ce qui m'a donné un précipité S. D. n° 2. Continuant ainsi de proche en proche, j'ai obtenu S. D. n° 3 et S. D. n° 4 ; les eaux de lavage de ce dernier précipité ne contenaient absolument plus rien.

Chacun de ces sulfates doubles a été décomposé à chaud par la soude caustique ; l'hydrate obtenu a été lavé à l'eau chaude et finalement dissous dans l'acide nitrique, puis précipité par l'acide oxalique. L'oxalate a été calciné, et l'oxyde transformé en sulfate. Les résultats obtenus sont les suivants :

S. D. n° 1. — *Première cristallisation.*

Sulfate anhydre employé...........	4,0248	138,75
Oxyde obtenu.....................	2,4305	

Deuxième cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	2,2963	137,3
Oxyde obtenu.....................	1,3821	

Troisième cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	0,7212	133,0
Oxyde obtenu.....................	0,4296	

S. D. n° 2. — *Première cristallisation.*

Sulfate anhydre employé...........	5,4975	138,5
Oxyde obtenu.....................	3,3178	

Deuxième cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	2,6720	136,95
Oxyde obtenu.....................	1,6070	

Troisième cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	4,7450	137,9
Oxyde obtenu.....................	2,8600	

Quatrième cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	4,0120	137,7
Oxyde obtenu.....................	2,4170	

S. D. n°s 3 et 4. — *Première cristallisation.*

Sulfate anhydre employé...........	2,4856	138,25
Oxyde obtenu.....................	1,4994	

Deuxième cristallisation.

Sulfate anhydre employé...........	0,5580	136,25
Oxyde obtenu.....................	0,3350	

Conclusions. — L'ensemble de ces résultats, obtenus soit avec l'acétate de cérium, soit avec le sulfate, montre que, conformément aux indications déjà données par P. Schützenberger (1), l'oxyde de cérium, préparé par la méthode Debray, est accompagné de petites quantités d'une autre terre à poids atomique plus faible. Cette terre serait susceptible de donner un bioxyde par oxydation ; son sulfate donnerait des sulfates doubles insolubles dans les sulfates alcalins.

De plus, l'eau oxygénée sépare un oxyde dont le poids atomique du métal correspondant varie de 137,15 à 133,6 ; tandis que la partie non précipitée donne des poids atomiques variant de 133,75 à 139,9, variations de même ordre que celles obtenues avec les sulfates doubles (de 133,0 à 138,75) et avec l'acétate (de 135,1 à 140,7).

N° 12. — Sur un procédé de préparation des bronzes de glucinium ; par M. P. LEBEAU.

Nous avons antérieurement fait connaître (2) quelques propriétés nouvelles de la glucine et étudié l'action des réducteurs sur cet

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. **120**, p. 962.
(2) Sur quelques propriétés nouvelles de la glucine pure (*C. R.*, t. **123**, p. 818).

oxyde. Le carbone nous a fourni, en particulier, un carbure défini dont nous avons décrit la préparation et les propriétés (1). La température nécessaire pour obtenir la réduction de la glucine étant très élevée, il nous a été jusqu'ici impossible d'obtenir le métal, soit en soumettant à l'action de l'arc électrique un mélange de charbon et de glucine en excès, soit en chauffant le carbure de glucinium avec de l'oxyde. L'insuccès de ces tentatives peut être attribué à la carburation facile du glucinium à la température élevée du four électrique et peut-être aussi à sa volatilisation. Nous avons cependant réussi à préparer des alliages de ce métal en opérant la réduction de l'oxyde du glucinium en présence d'un autre oxyde ou d'un métal. Ce procédé nous a permis, notamment, de préparer les alliages de glucinium et de cuivre, dont nous donnerons ici la préparation et quelques propriétés, nous réservant de revenir, dans une prochaine communication, sur leurs propriétés physiques et mécaniques.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'oxyde de cuivre, d'oxyde de glucinium et de charbon au four électrique, on obtient un lingot bien fondu constitué par un alliage des deux métaux.

Pour obtenir un bon résultat, il est nécessaire d'opérer avec un mélange bien intime. A cet effet, nous avons calciné le mélange des azotates provenant de la dissolution de quantités connues des oxydes.

Nous avons employé les deux mélanges suivants :

	I.	II.
Glucine	25	25
Oxyde de cuivre	50	190
Charbon	10	25

Ces mélanges ont été chauffés dans le four électrique à creuset de M. Moissan, pendant 5 minutes avec un courant de 900 ampères sous 45 volts.

Dans le premier cas, nous avons obtenu un culot métallique de 45gr et de 142gr dans le second. Ces rendements ont été à peu près constants dans nos autres essais similaires.

Leur aspect ne diffère pas sensiblement. Ils peuvent être brisés sous le marteau ; ils présentent alors une cassure d'un rouge rosé rappelant la cassure du cuivre aigre. Cette coloration n'est pas la coloration véritable de l'alliage. On reconnaît, à l'examen microscopique, que le produit n'est pas homogène. On en sépare par

(1) Sur un carbure de glucinium (*C. R.*, t. 121, p. 496).

l'action de la chaleur un alliage fusible jaune pâle, quelquefois presque blanc, très pur et dont la teneur en glucinium n'a pas été constante dans tous nos essais; il reste un véritable feutrage de cristaux d'un oxyde double de cuivre et de glucinium de couleur rouge dont on ne peut éviter la présence qu'en opérant avec un excès de charbon et en chauffant plus longtemps. Nous ne pensons pas qu'il y ait avantage à cela, car on carbure ainsi une notable quantité de glucinium et on volatilise la majeure partie du cuivre. Il est plus facile d'opérer la séparation de l'alliage cuivre-glucinium pur par une deuxième fusion qui peut être faite au four Perrot. En effet, en maintenant un des lingots à la température du four Perrot, on voit se produire un suintage de l'alliage et formation d'un culot qui se réunit dans le fond du creuset. Nous avons produit ainsi des alliages renfermant de 5 à 10 0/0 de glucinium.

Les alliages ayant une teneur voisine de 10 0/0 sont jaune pâle, presque blancs.

Les alliages à 5 0/0 sont jaune pâle, ils se liment et se polissent facilement. On peut les marteler à chaud et à froid. Ils ne s'oxydent pas à l'air mais se ternissent légèrement sous l'action de l'hydrogène sulfuré. L'acide azotique les dissout très facilement.

L'un des alliages que nous avons obtenu directement, nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Glucinium	4.95
Cuivre	94.90
	99.85

Il est facile, en partant de ces alliages, d'obtenir des alliages moins riches en glucinium ; pour cela il suffit de les fondre avec une quantité déterminée de métal ; on obtient un liquide qui se coule facilement et dont la teneur peut être prévue.

A la dose de 0,5 0/0 le glucinium change déjà notablement l'aspect du cuivre et lui donne une grande sonorité.

Nous avons notamment préparé un alliage renfermant 1,32 0/0 de glucinium. Cet alliage, d'un jaune d'or, est très sonore. Il se lime facilement et peut être forgé.

Nous avons pu préparer, en suivant une marche identique, les alliages du glucinium avec les métaux usuels et avec un certain nombre de métaux réfractaires tels que le chrome, le molybdène, le tungstène, etc..., et dont nous poursuivons l'étude.

(Travail fait au Laboratoire des hautes études de M. Moissan, à l'École de pharmacie.)

N° 13. — Sur le parabutyltoluène tertiaire et quelques-uns de ses dérivés; par M. A. VERLEY.

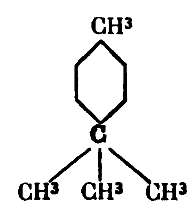
A la suite d'une publication faite dans le numéro du *Berichte* du 26 juillet 1897, et dans laquelle M. Bialobrzeski signale la production du parabutyltoluène tertiaire dans l'action du bromure d'isobutyle sur le toluène en présence du chlorure ferrique, je m'empresse de publier une série de recherches que j'ai faites dans le même sens et qui m'ont conduit à obtenir le même corps par une méthode différente, ainsi qu'un grand nombre de ses dérivés.

J'ai constaté qu'en agitant un mélange d'un carbure aromatique : benzène, toluène, xylène, etc., avec de l'alcool isobutylique dans de l'acide sulfurique fumant, on obtient très facilement la formation de dérivés isobutyliques substitués avec élimination d'eau.

Pour obtenir l'isobutyltoluène, on emploie les proportions suivantes :

On mélange 1 kilogramme de toluène et 250 grammes d'alcool isobutylique et on ajoute, par petites portions, en agitant continuellement, un kilogramme d'acide sulfurique contenant 25 0/0 d'anhydride. On agite pendant trois quarts d'heure ; au bout de ce temps, on traite le mélange par l'eau, on décante la partie surnageante que l'on distille, et, par fractionnement, on recueille ainsi, avec les proportions indiquées, environ 300 grammes d'un corps bouillant à la température de 190°. Ce corps possède une odeur assez agréable, moins pénétrante que celle du butyltoluène tertiaire de Baur. Il bout à 190° à la température ordinaire, et à 94° sous 25 mm. (D=0,8771 à 0°).

Comme nous le démontrerons tout à l'heure, sa formule est



Dérivé nitré du parabutyltoluène tertiaire. — On mélange par petites portions :

100 grammes de carbure avec un mélange de 1 kilogramme d'acide nitrique fumant et 1 kilogramme d'acide sulfurique à 25 0/0 d'anhydride.

On laisse quelques heures à la température ordinaire, en agitant

de temps en temps, puis on chauffe ensuite au bain-marie à 60° pendant 20 heures. Au bout de ce temps, on précipite par l'eau, on obtient ainsi une masse cristalline qui, purifiée par quatre cristallisations dans l'alcool à 95° fournit un corps qui répond à la formule $C^6H^2(AzO^2)^2.CH^3C^4H^9$. Ce corps fond à la température de 87-88°.

Analyse. — Théorie pour $C^{11}H^{14}Az^2O^4$: C, 55.46; H, 5.88; Az, 11.76 — trouvé : C, 54.91; H, 5.76; Az, 11.75.

Il m'a été impossible, en poussant la nitration à ses dernières limites, d'obtenir un dérivé trinitré.

Le dinitrobutyltoluène tertiaire possède une odeur de musc, qui provient d'une trace d'impureté, qui, après plusieurs cristallisations et exposition à l'air, disparaît presque complètement.

Parabutyltoluène tertiaire bromé. — En vue d'obtenir une série des dérivés de ce corps, j'ai essayé d'obtenir la substitution du brome dans le groupe méthylique.

Dans un ballon chauffé au bain d'huile, on ajoute 155 grammes de butyltoluène et la température à l'intérieur du ballon étant maintenue à 115°, on verse goutte à goutte 155 grammes de brome.

La substitution se fait d'une manière très régulière; on recueille la quantité théorique d'acide bromhydrique.

Le dérivé bromé ainsi obtenu ne distille pas sans décomposition. Il a une odeur piquante et irrite fortement les yeux.

Il a pour formule $C^6H^4(C^4H^9)CH^2.Br$. Ce qui m'a conduit à admettre que la substitution du brome se fait dans le groupement méthyl et non pas dans le groupement isobutyl, c'est qu'il m'a été impossible d'obtenir la même réaction avec l'isobutylbenzène ou le diisobutylbenzène dont je parlerai dans la suite.

Ces corps sont extrêmement stables vis-à-vis de tous les réactifs et, ni l'acide chlorochromique anhydre, ni le permanganate de potasse, ni l'acide nitrique à l'ébullition, ne détruisent le groupement isobutyle.

Alcool para-isobutylbenzoïque. — 1kg,500 de butyltoluène, traité par la quantité équivalente de brome, a été mis en contact avec une solution de potasse alcoolique contenant 4kg,400 d'alcool et 1 kilogramme de potasse. On a fait bouillir le mélange pendant 20 heures. Au bout de ce temps, l'alcool est distillé dans le vide. Le résidu lavé à l'eau, épuisé à l'éther et distillé dans le vide, a fourni 700 grammes d'un produit passant à 140° sous 20 millimètres. Ce corps répond à la formule de l'alcool parabutylbenzoïque. Il a une odeur agréable. Sa densité est 0,9282 à 21°.

Analyse. — Théorie pour $C^6H^4(C^4H^9)(CH^2.OH)$: C, 80.48 ; H, 9.75 ; O, 9.77 — trouvé : C, 80.28 ; H, 9.85.

Si l'on essaie de nitrer ce corps par dix fois son poids d'un mélange d'acide nitrique fumant, on obtient, après une demi-heure de chauffe, à 60° et précipitation par l'eau, une masse pâteuse dont il a été impossible d'extraire une substance cristallisée.

Si l'on prolonge la nitration pendant de longues heures en maintenant la température de 60 à 80° et qu'on précipite ensuite par l'eau, on constate la formation de cristaux insolubles qu'il est facile de séparer des huiles qui les accompagnent, par un lavage avec le benzène, car ces cristaux sont insolubles dans ce véhicule.

On fait recristalliser dans l'alcool à 95° et l'on obtient un corps se sublimant sans fondre à une haute température, soluble dans les alcalis et qui répond à la formule de l'acide dinitropara-isobutylbenzoïque.

CH^3 CH^3 CH^3
C
AzO^2 AzO^2
CO^2H

On obtient également ce même corps en essayant de nitrer le dérivé bromé qui a été décrit précédemment.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^2(AzO^2)^2(C^4H^9)CO^2H$: C, 49.25 ; H, 4.47 ; Az, 10.44 — trouvé : C, 49.35 ; H, 4.50 ; Az, 10.46.

Acétate para-isobutylbenzylique. — On fait bouillir au réfrigérant ascendant : 1^{kg},200 du dérivé bromé, 1,200 grammes alcool à 95°, 720 grammes acétate de soude. Après 30 heures d'ébullition, on lave à l'eau et on rectifie dans le vide. La portion bouillant à 137° sous 20 millimètres, a une odeur agréable et correspond à la formule de l'acétate de para-isobutylbenzyle (D = 0,9615 à 0°).

CH^3 CH^3 CH^3
C
CH^2
O
$CO\text{-}CH^3$

Analyse. — Calculé pour $C^6H^4(C^4H^9)(CH^2O.CO.CH^3)$: C, 75.72 ; H, 8.73 — trouvé : C, 75.97 ; H, 8.80.

J'ai réussi à obtenir le dérivé nitré cristallisé de ce corps. Sa préparation est extrêmement délicate, car si la nitration n'est pas avancée, on n'obtient que des huiles incristallisables et, si la nitration est poussée trop loin, on obtient l'acide dinitroparabutylbenzoïque décrit précédemment. Voici comment il faut opérer :

Dans un mélange de 1,500 grammes d'acide nitrique fumant à 40 0/0, 1,500 grammes d'acide sulfurique fumant à 25 0/0 d'anhydride on ajoute, en refroidissant, 150 grammes d'acétate de butylbenzyle.

Après addition, on chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure à la température de 50°. Puis on refroidit de nouveau et on verse dans le mélange 200 grammes d'acide sulfurique à 60° d'anhydride. Puis on réchauffe de nouveau un quart d'heure à 50°.

On verse sur de la glace. Au bout d'une demi-heure l'huile se prend en masse. La matière bien lavée à l'eau est mise à cristalliser dans l'alcool à 95°. On obtient ainsi 20 grammes de produit qui, après deux cristallisations, n'ont pas la moindre odeur de musc. Ce sont de jolis cristaux jaune paille. (Point de fusion 92°5)

Analyse. — Calculé pour

CH^3 CH^3 CH^3
C
AzO^2 AzO^2
CH^2
O
CO
CH^3

C, 52.70 ; H, 5.40 ; Az, 9.45 — trouvé : C, 52.87 ; H, 5.54 ; Az, 9.60.

Aldéhyde parabutylbenzoïque. — On fait bouillir, d'après le procédé de Grimaux, du bromobutyltoluène et une solution d'azotate de plomb contenant 1,200 grammes d'isobutyltoluène, 600 grammes d'eau et 1,500 grammes d'azotate de plomb.

On maintient l'ébullition pendant 8 jours. Pendant tout ce temps, il se dégage des vapeurs nitreuses. On entraîne ensuite à la vapeur

d'eau, et l'huile entraînée est agitée avec du bisulfite de soude. On obtient ainsi une combinaison qui, pressée, lavée et décomposée par l'acide sulfurique étendu, fournit l'aldéhyde butylbenzoïque. Ce corps bout à la température de 125° sous 25 millimètres. (D = 0,986 à 0°.)

Il a une odeur d'amandes amères et, laissé à l'air pendant un certain temps, il se transforme en une masse de cristaux d'acide parabutylbenzoïque fondant à 164°.

Analyse. — Calculé pour

$$\begin{array}{c} CH^3\ \ CH^3\ \ CH^3 \\ \diagdown\ \ |\ \ \diagup \\ C \\ C^6H^4 \\ COH \end{array}$$

C, 81.48; H, 8.65 — trouvé : C, 81.35; H, 8.66.

L'aldéhyde parabutylbenzoïque, soumise à l'action du mélange nitrosulfurique fumant fournit le dérivé dinitré de l'acide parabutylbenzoïque. Il est impossible d'éviter l'oxydation de l'aldéhyde et d'obtenir un dérivé nitré propre de ce corps.

Acide parabutylbenzoïque. — L'acide parabutylbenzoïque s'obtient par l'oxydation à l'air de l'aldéhyde correspondante. On peut aussi l'obtenir par l'action de l'acide nitrique étendu sur tous les dérivés décrits précédemment. Tous ces corps, et en particulier l'alcool parabutylbenzylique le donnent très facilement. Cet acide fond à la température de 164°.

Analyse. — Calculé pour

$$\begin{array}{c} CH^3\ \ CH^3\ \ CH^3 \\ \diagdown\ \ |\ \ \diagup \\ C \\ C^6H^4 \\ CO^2H \end{array}$$

C, 74.15; H, 7.87 — trouvé : C, 73.97; H, 7.88.

Sous l'influence du mélange nitrosulfurique à chaud, il donne le dérivé dinitré décrit précédemment.

Soumis pendant très longtemps à l'ébullition avec l'acide nitrique étendu, il s'oxyde complètement et fournit de l'acide téréphta-

lique. Cet acide a été caractérisé par l'insolubilité de son sel de baryum, par son infusibilité, et finalement par l'analyse qui conduit à la formule $C^6H^4(CO^2H)^2$.

La formation de l'acide téréphtalique fixe la position isobutyle dans tous les dérivés précédents ; ce groupement isobutyle occupe la position para.

Préparation de l'isobutylbenzène. — On fait un mélange de 250 grammes d'alcool isobutylique et 1 kilogramme de benzène et on ajoute, en refroidissant et en agitant continuellement, 1 kilogramme d'acide sulfurique à 30 0/0 d'anhydride. Au bout de trois quarts d'heure d'agitation, on lave la masse à l'eau et on rectifie l'huile surnageante.

On obtient pour 500 grammes d'alcool isobutylique avec les proportions indiquées : 263 grammes passant de 75 à 78° sous 22 millimètres, et 150 grammes passant de 120 à 121° sous la même pression.

La portion passant à 75-70° bout à 165-166° sous la pression ordinaire; c'est du butylbenzène pur.

Quant à la portion bouillant à 120-121°, qui se prend entièrement en cristaux, elle répond à la formule du diisobutylbenzène.

Diisobutylbenzène. — Comme nous venons de le voir, ce corps se produit en abondance dans la préparation précédente. On peut l'obtenir en plus grande quantité en augmentant la proportion d'acide sulfurique et la durée de l'agitation, mais il se forme toujours une certaine quantité de monobutylbenzène. C'est un magnifique corps cristallisé qui fond à la température de 71° et distille à 116-117° sous 20 millimètres, mais il se sublime très facilement à une température beaucoup plus basse.

Une propriété assez remarquable de ce corps est sa grande tendance à former de volumineux cristaux. J'ai obtenu, en laissant évaporer une solution de diisobutylbenzène dans l'éther un seul cristal qui pesait 25 grammes, et qui a tout à fait l'apparence d'un cristal d'alun.

Le diisobutylbenzène résiste absolument à l'oxydation par l'acide nitrique bouillant étendu, par le permanganate de potasse bouillant, etc., de sorte qu'il m'a été impossible de déterminer sa constitution par oxydation.

L'acide chlorochromique en solution sulfocarbonique le laisse inaltéré.

Par contre, on obtient très facilement, par l'action du mélange nitrosulfurique, le dérivé dinitré qui fond à la température de 177°.

Analyse. — Calculé pour

CH^3 CH^3 CH^3
C
AzO^2
AzO^2
C
CH^3 CH^3 CH^3

C, 60; H, 7.14 — trouvé : C, 60.15; H. 7.18.

La formation de ce dérivé dinitré permet de supposer que le di-isobutyltoluène est un dérivé para, comme l'isobutyltoluène décrit précédemment. Inutile d'ajouter que le dérivé dinitré ne possède aucunement l'odeur de musc.

Para-acétylisobutylbenzène. — On fait un mélange de 400 gr. de butylbenzène et de 140 grammes de chlorure d'aluminium, et on fait le vide dans le flacon contenant le mélange. Puis on verse goutte à goutte en refroidissant 140 grammes de chlorure d'acétyle, d'après la méthode générale que j'ai indiquée dans une publication précédente.

La température étant maintenue à 0°, sous l'influence du vide, l'acide chlorhydrique se dégage en abondance. On laisse ensuite la réaction se terminer à la température ordinaire en maintenant continuellement le vide, puis on précipite la masse par l'eau, on recueille l'huile surnageante que l'on fractionne dans le vide.

Après plusieurs fractionnements, on obtient : sous 20 millimètres avant 50°, 15 grammes qui sont constitués par du benzène; de 70 à 75°, 130 grammes (butylbenzène récupéré); de 116 à 117°, environ 50 grammes partie solide et qui recristallisée dans le benzène donne de longues aiguilles transparentes de di-isobutylbenzène.

La portion de 186 à 188°, qui est la plus importante, est constituée par du paracétylbutylbenzène.

Ce corps est doué d'une odeur assez agréable. Sa densité est 0,9705 à 0°. Indice de réfraction $Nd = 1.518$ à 15°.

Par oxydation avec l'acide nitrique étendu cette acétone fournit l'acide parabutylbenzoïque fondant à 164°, ce qui fixe sa constitution.

La nitration ménagée de ce produit ne fournit pas de dérivé cristallisé.

La nitration prolongée fournit par oxydation l'acide dinitrobutylbenzoïque décrit précédemment.

Si l'on traite cette acétone par une molécule de brome en solution sulfocarbonique et qu'on oxyde ensuite le dérivé bromé par le permanganate de potasse suivant les indications que j'ai données (*Bull. Soc. chim.*, t. **17**, 3e série, p. 912), on obtient l'acide para-isobutylphénylglyoxylique qui chauffé avec l'anlline et décomposé par l'acide sulfurique étendu, donne l'aldéhyde isobutylbenzoïque décrite précédemment.

N° 14. — Sur les dinitrophényl-diacétyl-méthane (II); par M. F. MUTTELET.

Action de l'aniline.— Le dinitrophényl-diacétyl-méthane (1 mol.) est chauffé avec de l'aniline (1 mol.) à 100-105° pendant 8 heures environ. Il se produit un sublimé de lamelles incolores brillantes. La masse brute est traitée par l'alcool chaud en quantité juste suffisante pour tout dissoudre au bain-marie. On laisse refroidir cette solution en l'agitant. Elle se prend en un magma cristallin que l'on essore à la trompe. On obtient ainsi un produit solide A, une liqueur B.

Solide A. — Le produit solide A est repris par l'alcool au B.-M. Il fond d'abord en une huile jaune qui se dissout peu à peu. Quand la dissolution est complète on la filtre. Abandonnée au refroidissement, il arrive quelquefois que cette solution ne laisse rien déposer; il suffit alors de frotter la paroi du vase pour obtenir immédiatement des écailles brillantes. Ces écailles fondent à 73-75°, séchées à l'air libre, elles donnent les résultats analytiques suivants: Trouvé : (I). C, 48.63 ; H, 3.60 — (II). C, 48.72 ; H, 3.80 — calculé pour $(AzO^2)^2 C^6H^3,CH^2.COCH^3$ C, 48,21 ; H, 3,57.

Elles constituent donc la cétone. $(Azo^2)^2 C^6H^3. CH^2. CO CH^3$, ou ditritrophényl -acétyl-méthane.

Liquide B. — Ce liquide est évaporé à sec. Si l'on tente de reprendre le résidu sec par l'alcool, on obtient difficilement des cristaux. Le produit est trop soluble dans ce solvant.

En remplaçant l'alcool par l'eau, on constate que le corps fond d'abord, puis se dissout peu à peu. La solution abandonne par refroidissement des écailles brillantes. Ces cristaux fondent à 115°. Ils se subliment facilement, en ne laissant qu'un très léger résidu. Ces propriétés : solubilité, fusion et sublimation sont exactement celles de l'acétanilide.

La formation d'acétanilide est d'accord avec les résultats analytiques fournis par le produit f. 73-75°.

L'aniline réagit donc sur le dinitrophényl-diacétyl-méthane suivant l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3CO \\ (AzO^2)^2C^6H^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}COCH^3 + AzH^2.C^6H^5 = \begin{matrix} CH^3CO \\ (AzO^2)^2C^6H^3 \end{matrix}\!\!>CH^2 + CH^3.CO.AzHC^6H^5.$$

Dinitrophénylacétyl-méthane. Acétanilide.

L'étude de ces différentes acétones continue.

(Travail fait au Laboratoire de chimie organique de l'École municipale de physique et de chimie de Paris.)

N° 15. — Préparation des acides glyoxyliques-phénols par déméthylation. Synthèse de la vanilline; par M. L. BOUVEAULT.

On sait que l'anisol et le phénétol sont sans action sur la potasse alcoolique, même à des températures assez élevées, mais il n'en est pas de même du vératrol qui, chauffé à 180-190° en autoclave, avec ce réactif est transformé en gaïacol.

Ce fait m'a donné l'idée d'essayer aussi l'action de la potasse sur les acides glyoxyliques que j'ai obtenus dans l'action du chlorure d'éthyloxalyle sur les éthers méthyliques de phénols et de diphénols.

Acide p.-oxyphénylglyoxylique.—L'acide anisoylglyoxylique brut a été chauffé dans un autoclave en bronze avec son poids de potasse caustique dissoute dans deux fois son poids d'eau. L'autoclave a été maintenu pendant douze heures à la température de 170°. Le produit de la réaction, étendu et acidifié, ne précipite nullement; on l'agite alors à plusieurs reprises avec de l'éther. Les éthers d'épuisement réunis sont ensuite lavés par une petite quantité d'eau, afin d'enlever toute trace d'acide minéral et enfin distillés. Il reste un acide huileux ayant retenu beaucoup d'eau, dont on achève la dessiccation en le maintenant pendant plusieurs heures à 100° dans le vide. La masse résiduelle qui a complètement cristallisé est épuisée par le benzène ou le chloroforme bouillant, puis dissoute dans l'éther qu'on additionne de benzène. Il se dépose de beaux cristaux durs d'acide p.-oxyphénylglyoxylique, fondant à 172-173°.

Analyse. — Trouvé : C, 57.70 ; H, 3.94. — Calculé pour $C^8H^6O^4$: C, 57.83 ; H, 3.61. Cet acide est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, très peu soluble dans le benzène et le chloroforme, inso-

luble dans le pétrole ; c'est un acide très énergique. Non seulement, il est nouveau, mais il réalise une nouvelle fonction complexe, dont on ne connaît qu'un seul représentant, l'acide o.-oxyphénylglyoxylique, obtenu indirectement par M. Baeyer (*D. ch.* G., t. **17**, p. 975; *Bull.*, t. **44**, p. 139).

La solution benzénique qui a servi à épuiser les cristaux d'acide p.-oxyphénylglyoxylique contient, outre cet acide, son isomère l'acide méta que je n'ai pas cherché à isoler.

Vanilline. — J'ai cherché à obtenir l'acide vanilloylcarbonique en traitant dans les mêmes conditions l'acide vératrylcarbonique brut, dont j'ai déjà indiqué le mode de formation. Le problème était dans ce cas rendu plus ardu par le danger qu'il y avait de déméthyler complètement l'acide α-cétonique ou de ne pas le déméthyler du tout.

Après des tâtonnements assez nombreux, j'ai obtenu les meilleurs résultats en chauffant à 160-170°; mais dans tous les cas, l'acide vanilloylcarbonique attendu est mélangé d'acide vératroylcarbonique inaltéré et d'acide protocatéchoylcarbonique, provenant de la déméthylation totale. Le mélange de ces trois acides, qui est très soluble dans l'eau, n'a pu être amené à l'état cristallisé; j'ai donc cherché à en retirer directement la vanilline.

Le procédé à l'aniline ne m'a pas donné de bons résultats, je n'ai obtenu qu'une très faible quantité de vanilline. Depuis que cette expérience a été faite (juillet 1895, pli cacheté déposé à la Société chimique), M. C. Gassmann a annoncé réaliser ce dédoublement avec un excellent rendement (*C. R.*, t. **124**, p. 38).

Cela tient sans doute à ce que l'acide vanilloylcarbonique que j'ai employé était beaucoup plus riche en acide protocatéchoylcarbonique que je ne me le figurais. Quoi qu'il en soit, l'emploi de la diméthylaniline m'a permis d'obtenir un résultat meilleur. J'ai chauffé mon mélange acide avec un excès de diméthylaniline à l'ébullition de cette dernière, pendant une heure environ. La masse emplastique brune à odeur fortement vanillée est reprise par l'acide sulfurique étendu à 10 0/0 et bouillant. La solution sulfurique, fortement colorée, est agitée avec l'éther à plusieurs reprises. La solution éthérée est ensuite lavée à son tour avec du carbonate de sodium qui enlève les acides libres et la vanilline, laissant dans l'éther de l'aldéhyde vératrique et d'autres corps neutres. La solution alcaline est acidifiée et agitée à nouveau avec de l'éther; la solution éthérée est alors lavée avec du bisulfite qui dissout la vanilline seule; on l'extrait de la solution bisulfitique

en décomposant cette dernière par l'acide chlorhydrique et agitant avec de l'éther. La vanilline est ensuite distillée dans le vide et cristallisée dans le pétrole léger.

N° 16. — Condensation de la semicarbazide avec les β-dicétones ; par M. L. BOUVEAULT.

Afin de caractériser par un dérivé cristallisé la dicétone obtenue dans l'action sur l'acétylacétone sodée sur le 2.4-dibromoisopentane (*C. R.*, t. **122**, p. 1422), il en a été préparé une *semicarbazone*, qui fond à 192-193°; cette dernière a été considérée à l'époque comme étant non pas celle du produit employé $C^{10}H^{16}O^2$, mais plutôt celle de son produit de déshydratation $C^{10}H^{14}O$ dont elle possède en effet la composition.

Analyse. — Trouvé : C, 63.11 ; H, 0.12. — Calculé pour $C^{10}H^{14}{=}Az\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2$: C. 63.77 ; H, 8.21. Il me semble aujourd'hui plus vraisemblable que la perte d'eau ne soit pas faite, au préalable, aux dépens de la seule molécule $C^{10}H^{16}O^2$, mais que le semicarbazide a réagi sur cette β-dicétone avec perte de deux molécules d'eau, en donnant un corps à chaîne fermée de la série du pyrazol.

J'ai fait réagir la semicarbazide sur l'acétylacétone elle-même et j'ai obtenu avec la plus grande facilité un corps admirablement cristallisé et fondant à 107-108°. Ce corps a pris naissance suivant l'équation :

$$C^5H^8O^2 + CH^5Az^3O = C^6H^9Az^3 + 2H^2O.$$

Cette composition s'accorde, en effet, avec l'analyse. Trouvé : C, 51.69; H, 6.77 ; Az, 30.18. — Pour $C^6H^9Az^3$: 51.80 ; 6.47; 30.22. La réaction a dû se faire suivant le schéma commun aux dérivés de l'hydrazine :

```
   AzH-CO-AzH²                      Az-CO-AzH²
  /                                /  \
AzH²  CO-CH³ = 2H²O +            Az    C-CH³
 +    |                          ||    ||
CH³-CO—CH²                     CH³-C———CH
```

Le nouveau corps constitue l'urée du diméthylpyrazol. Il est probable que le produit fondant à 192-193° est formé suivant un schéma analogue.

La grande cherté du chlorhydrate de semicarbazide m'a empêché de continuer ces recherches qu'il serait intéressant de généraliser.

N° 17. — Action du chlorure d'éthyloxalyle sur le malonate d'éthyle sodé ; par M. L. BOUVEAULT.

J'ajoute du sodium (1 mol.), coupé en lames minces, à du malonate d'éthyle (1 mol.) bien sec en dissolution dans au moins quatre fois son poids d'éther. Quand le dégagement d'hydrogène est terminé, il reste une masse blanche presque solide formée du mélange d'éther et de malonate d'éthyle sodé. On fait tomber ensuite par petites portions la quantité correspondant à une molécule de chlorure d'éthyloxalyle. La réaction est très vive, et est terminée presque aussitôt que l'addition de chlorure d'éthyloxalyle est achevée. Le produit est lavé à l'eau et la couche éthérée soumise à la distillation fractionnée, d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, puis à feu nu dans le vide.

On trouve de l'éther malonique inaltéré bouillant aux environs de 90° sous 10 millimètres; une assez petite quantité d'un liquide incolore bouillant à 140° sous 10 millimètres; la portion principale bout à 220° sous 10 millimètres; sa distillation est accompagnée d'une décomposition assez notable qui donne naissance à un gaz, qui s'en va dans la trompe et à un liquide plus léger qui est précisément celui qui bout à 140° et dont nous venons de parler. Cette décomposition se fait d'ailleurs sans donner naissance à des goudrons.

Le liquide bouillant à 220° s'est formé suivant le schéma :

$$CO^2C^2H^5\text{-}COCl + \underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\underset{|}{CH}}Na\text{-}CO^2C^2H^5 = NaCl + CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2C^2H^5$$

et constitue le *carboxéthyloxalacétate d'éthyle* ou *butane-one-3-dioate-méthyloate-2-triéthylique.*

L'analyse a montré que le corps en question possédait bien la composition correspondant à $C^{11}H^{16}O^7$. Trouvé : C, 50.39; H, 5.74. Pour $C^{11}H^{16}O^7$: C, 50.76; H, 6.15.

Ce composé possédant la fonction d'éther β-cétonique avait des chances de réagir sur la phénylhydrazine en donnant un dérivé du pyrazol suivant le schéma :

$$\begin{array}{c}AzH.C^6H^5\\ /\\ AzH^2\\ +\\ CO^2C^2H^5\text{-}CO\end{array}\!\!-\!\!\begin{array}{c}CO^2C^2H^5\\ |\\ CH\text{-}CO^2C^2H^5\end{array} = H^2O + C^2H^6O + CO^2C^2H^5\text{-}\begin{array}{c}Az\text{-}C^6H^5\\ \diagup\quad\diagdown\\ Az \qquad CO\\ \| \qquad\quad |\\ C \text{———} CH\end{array}\text{-}CO^2C^2H^5$$

Si on mélange en effet à froid des molécules égales du nouvel

éther et de phénylhydrazine, la masse s'échauffe immédiatement et se prend presque aussitôt en une masse cristalline. Ces cristaux sont purifiés par broyage avec de l'éther où ils sont insolubles et cristallisation dans l'alcool méthylique qui les dissout beaucoup plus à chaud qu'à froid. Ils constituent des lamelles blanches résistant à l'action de la lumière et fondant à 113°.

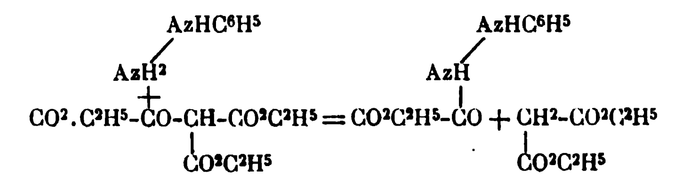
Ce composé constitue non pas le dérivé pyrazolique cherché mais bien la phénylhydrazide de l'acide éthyloxalique :

$$CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}AzHC^6H^5.$$

Analyse. — Trouvé : C, 57.28; H, 5.93; Az, 13.61. — Calculé pour $C^{10}H^{12}Az^2O^3$: C, 57.69 ; H, 5.77 ; Az, 13.46.

Ce corps a déjà été obtenu par l'action directe de la phénylhydrazine sur l'éther oxalique, et indiqué comme fondant à 119° (C. Bulow, *Am. Chim. Phys.*, t. **236**, p. 194 ; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **47**, p. 615).

Sa formation est due à une réaction toute différente de celle sur laquelle je comptais et représentée par l'équation :



La phénylhydrazine a agi sur l'éther carboxéthyloxalacétique à la manière des alcalis. Cet éther ne diffère de l'éther oxalacétique découvert par M. Wislicenus que par le remplacement d'un des atomes d'hydrogène du groupe CH^2 de ce dernier par $CO^2C^2H^5$, ce qui a pour effet d'augmenter sa tendance à être décomposé par les bases. L'éther oxalacétique décomposé par les alcalis réagit normalement avec la phénylhydrazine, mais ses dérivés mono et dibromé dans le groupement CH^2 sont décomposés par elle-même à froid (M. Wislicenus, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 2913). Le groupement $CO^2C^2H^5$ se comporte donc comme un atome de brome. A l'air humide, l'éther carboxéthyloxalacétique se décompose lentement avec formation d'acide oxalique qui cristallise.

Revenons maintenant au liquide bouillant à 140° ; la composition fournie par l'analyse (trouvé : C, 51,28; H, 6,78) s'accorde également bien avec les formules $C^5H^8O^3$, $C^7H^{10}O^4$, $C^8H^{12}O^5$ et $C^{10}H^{16}O^6$. Pour trancher mon indécision j'ai déterminé son poids moléculaire à l'aide d'une opération cryoscopique dans la benzine;

j'ai trouvé **229,7**; or, la dernière des formules précédentes correspond à un poids moléculaire de **232**, c'est donc elle qui convient.

En comparant la formule de ce liquide bouillant à 140° sous 10 millimètres à celle du produit dont il dérive, on s'aperçoit que la seconde formule ne diffère de la première que par CO en moins. La décomposition que j'avais observée s'est donc effectuée suivant l'équation :

$$\underset{\displaystyle |\atop CO^2C^2H^5}{CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5} = CO + \underset{\displaystyle |\atop CO^2C^2H^5}{CO^2C^2H^5\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5}$$

Le composé en question est donc tout simplement le méthanetricarbonate d'éthyle dont d'ailleurs il possède le point d'ébullition (253° à la press. ordinaire). J'ai constaté que le carbonyle acétonique avait bien disparu dans le liquide en question, car il ne réagit plus sur la phénylhydrazine.

Cette décomposition d'un éther glyoxylique de la série grasse, avec formtaion d'oxyde de carbone et de l'éther carbonique correspondant est un fait assez intéressant, surtout si on le rapproche des faits analogues que j'ai observés dans la série aromatique.

N° 18. — Action de la pipéridine sur les éthers carboniques des phénols; formation d'uréthanes aromatiques; par MM. CAZENEUVE et MOREAU.

Le pipéryluréthane et le pipérylméthyluréthane résultent de l'action de la pipéridine sur le chloroxycarbonate d'éthyle ou le chloroxycarbonate de méthyle (Schotten, *Bull.*, t. **15**, p. **425**, et t. **16**, p. **647**). Ce sont les seuls uréthanes connus de la pipéridine.

Nous sommes parvenus à préparer des uréthanes aromatiques de cette base en suivant une autre voie plus simple qu'en recourant aux éthers de l'acide chloroxycarbonique.

Poursuivant nos études sur l'action des bases vis-à-vis des éthers carboniques des phénols : carbonate de gaïacol, carbonate de phényle, etc... nous avons constaté que la pipéridine ne donnait pas, comme les amines primaires aromatiques, une urée symétrique. Elle donne constamment une uréthane suivant l'équation :

$$C^5H^{11}Az + CO{<}^{OR}_{OR} = CO{<}^{AzC^5H^{10}}_{OR} + R.OH,$$

R étant un radical aromatique.

Cette réaction rappelle l'action d'une molécule d'ammoniaque

sur le carbonate d'éthyle, mais tandis qu'un excès d'ammoniaque donne l'urée ordinaire symétrique, un excès de pipéridine ne donne nullement l'urée symétrique de la pipéridine; la réaction est limitée à l'uréthane, du moins dans les conditions simples où nous avons opéré.

L'action a lieu instantanément avec une grande élévation de température pouvant aller jusqu'à l'ébullition de la pipéridine si on opère sur des masses suffisantes.

Cette action de la pipéridine, amine secondaire avec AzH dans le noyau, fait contraste avec l'action absolument négative des amines secondaires aromatiques ordinaires, même à haute température.

Rappelons que la pyridine, comme les bases tertiaires, ne réagit pas non plus.

Cette observation nous amènera à des généralisations intéressantes, quand nous aurons terminé l'étude systématique que nous poursuivons sur les divers groupes d'amines.

Nous décrivons ci-dessous trois uréthanes encore inconnues :

1° *Uréthane phénylique de la pipéridine.* — En ajoutant 21gr,4 de carbonate de phényle à 17 grammes de pipéridine, soit une molécule d'éther pour deux molécules de base, le carbonate se dissout rapidement avec une élévation de température atteignant 90°. Par refroidissement on obtient une masse de cristaux que l'on essore et qu'on fait recristalliser deux fois dans l'alcool à 93° centésimaux.

Le corps obtenu se présente sous forme de tables volumineuses, probablement cubiques, fondant à 80° et distillant sans décomposition à 300-301°, et qui nous ont donné à l'analyse 6.74 0/0 d'azote.

L'uréthane $CO<^{AzC^5H^{10}}_{OC^6H^5}$ exige 6.82 0/0 d'azote.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et le nitrobenzène. La potasse alcoolique, à 150°, donne le phénol et la pipéridine.

2° *Uréthane gaïacolique de la pipéridine.* — Une molécule de carbonate de gaïacol ajoutée à 2 molécules de pipéridine s'y dissout également avec une notable élévation de température.

Par refroidissement, on obtient un liquide visqueux, qui nous a paru d'abord incristallisable. On lave avec de l'eau distillée additionnée de soude, puis le liquide visqueux est séché au bain-marie. Au bout de quelques jours il cristallise. On purifie le corps en le faisant cristalliser dans l'alcool à 60° bouillant qui donne des

prismes magnifiques d'une grande blancheur, fondant à 44° et distillant sans décomposition vers 330°. Il a donné à l'analyse 6.19 0/0 d'azote.

La formule $CO{<}^{AzC^5H^{10}}_{OC^6H^4\text{-}CH^3}$ exige 5.95 0/0 d'azote.

Insoluble dans l'eau, il est très soluble dans l'alcool, même aqueux, l'éther, le chloroforme, le benzène et le nitrobenzène. Les actions saponifiantes donnent la pipéridine et le gaïacol.

3° Uréthane naphtolique B de la pipéridine. — Deux molécules de pipéridine sont versées sur une molécule de carbonate de naphtyle β. Cet éther se dissout rapidement comme les autres avec élévation de température. Après refroidissement, on lave à l'eau alcaline la masse solide blanche qui s'est formée. On fait cristalliser 2 fois dans l'alcool à 93°. On obtient des aiguilles qui fondent à 107°; elles sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et le nitrobenzène. L'analyse a donné 5.57 0/0 d'azote.

La formule $CO{<}^{AzC^5H^{10}}_{OC^{10}H^7}$ exige 5.49 0/0 d'azote.

La pipéridine réagit de même avec élévation de température sur le carbonate de naphtyle α; on obtient un corps visqueux que nous n'avons pas encore pu faire cristalliser, mais qui doit être solide suivant toutes probabilités.

4° L'acide sulfurique concentré réagissant sur les urées aromatiques symétriques donne des acides aromatiques amido-sulfoniques. Si on expérimente son action, dans les mêmes conditions, sur ces uréthanes de la pipéridine, on n'obtient pas de dérivé sulfoné de cette base, mais son sulfate en même temps que le phénol donne un dérivé sulfoné. L'uréthane phénylique de la pipéridine donne ainsi de l'acide paraphénolsulfonique.

La réaction a été opérée en chauffant l'uréthane avec 3 fois son poids d'acide sulfurique concentré. La réaction devient brusquement très vive avec dégagement intense d'acide carbonique. En étendant d'eau, saturant par le carbonate de baryum et concentrant, on sépare par l'alcool le sulfate de pipéridine du paraphénolsulfonate barytique insoluble.

L'amyluréthane ordinaire donne ainsi de l'acide amylsulfurique et du sulfate d'ammoniaque avec dégagement de CO^2.

5° La pipérazine qui renferme deux AzH dans le noyau nous a donné des diuréthanes intéressantes par réaction sur les éthers carboniques des phénols. Nous en achevons l'étude en ce moment. Nous complétons également cette action de la pipéridine par l'étude de celle de la conicine ou propylpipéridine sur ces mêmes éthers.

N° 19. — Nouveaux dérivés caractéristiques du géraniol et du citronnellol ; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ.

En étudiant les alcools de formule brute $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{20}O$, extraits des diverses essences de géranium Bourbon, géranium de la Réunion, Pélargonium, Palma rosa, citronnelle, géranium des Indes, les auteurs ont introduit une regrettable confusion dans les noms attribués aux divers composés retirés de ces essences.

C'est ainsi que MM. Barbier et Bouveault, d'une part, M. Tiemann, d'une autre, désignaient, sous les noms de géraniol et de lémonol, deux alcools $C^{10}H^{18}O$ extraits des essences de citronnelle et de géranium de l'Inde, et de rhodinol ou citronnellol, un autre alcool, $C^{10}H^{20}O$, extrait de l'essence de roses et du géranium Bourbon.

M. Hesse, d'autre part, donnait le nom de réuniol au composé $C^{10}H^{20}O$, extrait de l'essence de la Réunion, quoiqu'il soit certainement identique avec le Rhodinol.

Il était difficile, comme on voit, de se faire une vue claire dans cette abondance de noms divers attribués à des composés de même formule brute haute et jouissant tous de propriétés physiques et chimiques presque identiques. Il nous semble cependant, et la démonstration de cette affirmation est le but de notre travail, que l'on peut ramener à deux types généraux tous les composés alcooliques, connus et analysés à ce jour, extraits des huiles essentielles de géraniums ou de roses.

Ces composés sont : le géraniol $C^{10}H^{18}O$ et le citronnellol $C^{10}H^{20}O$. Chacun de ces deux types comprend actuellement tous les isomères possibles, que l'on n'a pas encore distingués, soit de position, soit stéréochimiques. Ce sont probablement ces isomères qui permettent de comprendre les différences légères dans les points d'ébullition ou les autres constantes physiques, observées lorsqu'on passe d'un de ces composés extrait d'une certaine essence au même composé retiré d'une autre essence naturelle. Mais l'histoire chimique et la dégradation de ces corps ne sont pas encore assez connues pour les différencier nettement et leur attribuer des constitutions différentes.

D'autre part, les ressources de l'analyse organique ne permettaient pas non plus d'affirmer qu'il y a deux alcools, $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{20}O$. Pour arriver à ces conclusions, il était nécessaire : 1° d'extraire de diverses essences des composés qu'on chercherait à identifier par leurs constantes physiques et leurs propriétés chimiques.

Et c'est là ce que nous avons réussi à faire pour deux géraniols extraits d'essences bien différentes : le *géraniol* (du géranium de l'Inde); le *géraniol* (de l'essence de citronnelle) ; 2° de trouver une méthode qui permette, mieux que l'analyse organique, d'établir des différences bien tranchées entre ces deux classes de composés. C'est la recherche de cette méthode qui a constitué la deuxième partie de notre travail.

I. — *Nouveaux dérivés du géraniol et du citronnellol.*

Comme nous l'avons fait remarquer au début de ce travail, il est pratiquement impossible de différencier d'une façon certaine par les constantes physiques ou l'analyse élémentaire les deux alcools $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{20}O$ (1). Leurs densités sont en effet très comparables. Leurs points d'ébullition différents de 1 ou 2 degrés ne peuvent servir à les séparer.

Enfin, on voit de suite pourquoi l'analyse élémentaire est impuissante à les distinguer.

Il était donc d'un grand intérêt de trouver une méthode permettant de caractériser ces deux composés d'une façon certaine.

La difficulté était de faire dériver de ces corps qui sont des huiles, des composés cristallisés pouvant donner lieu à des dosages minéraux précis. Nous avons réussi à le faire pour les deux alcools.

On sait que ces deux composés à fonction alcoolique primaire donnent en général, avec les acides bibasiques, des éthers acides.

Nous avons fait un grand nombre d'essais avec quelques-uns de ces acides (camphorique, succinique, phtalique, etc.). Mais l'acide qui nous a fourni les meilleurs rendements et qui se combine avec le plus de facilité est l'acide phtalique ou mieux encore son anhydride.

Pour la préparation pratique de ces éthers, nous avons suivi en tous points l'excellente méthode préconisée par MM. Haller et Tiemann :

1° *Ether phtalique du géraniol.*— C'est une huile épaisse, jaune d'or, plus lourde que l'eau, sa densité à 0° = 1,0424. Soluble dans la plupart des solvants organiques. Cet éther n'est pas distillable

(1) Les alcools dont nous nous sommes servi au cours de ce travail ont été préparés par nous d'après les méthodes d'extraction connues. Nos deux géraniols provenaient : l'un de l'essence de citronnelle, l'autre de l'essence de *Lemon grass*, ou géranium de l'Inde, d'où ils avaient été retirés par la méthode au chlorure de calcium. Notre citronnellol avait été obtenu du géranium *Bourbon* par la méthode de M. Tiemann.

dans le vide ; à la température d'ébullition du géraniol, il commence en effet à se décomposer en régénérant le géraniol et l'anhydride phtalique ; même abandonné plusieurs semaines à basse température, il ne cristallise pas.

2° *Ether phtalique du citronnellol.*—C'est aussi une huile épaisse jaune d'or, en tous points comparable avec l'éther précédent. Sa densité à 0° = 1,0452 est presque identique et il est soluble dans les mêmes solvants. Mais abandonné, même très longtemps, à basse température, il ne montre aucune tendance à cristalliser.

Les caractères de ces éthers étant, comme on voit, presque les mêmes, ils ne peuvent servir à séparer nettement le géraniol du citronnellol, et nous avons cherché dans ce but et réussi à préparer les sels d'argent de ces deux substances.

Le plus facile à préparer est le sel d'argent de l'éther du géraniol.

2° *Sel d'argent de l'éther géranyl-phtalique*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}}{=}CH\text{-}CH^2OCO\text{-}C^6H^4\text{-}COOAg = C^{18}H^{17}O^4Ag.$$

— On traite l'éther phtalique en suspension dans l'eau par la quantité d'ammoniaque strictement nécessaire pour faire le sel d'ammonium. On chasse avec soin par un courant d'air, les dernières traces d'AzH^3 en excès et on traite le sel dissous par une quantité calculée d'une solution étendue d'azotate d'argent. Il est important de faire cette réaction en solution étendue pour obtenir une substance mieux cristallisée, qui se rassemble et se lave plus facilement. On lave plusieurs fois le sel à l'eau distillée, on sèche à l'étuve jusqu'à poids constant, en évitant une température supérieure à 90°.

Analyse. — 0gr,1487 de matière ont fourni 0gr,0387 d'Ag — soit en centièmes, calculé : Ag, 26.36 — trouvé : Ag, 26.02.

Si on est parti d'un éther très pur, on obtient également ce sel très pur, comme le montre son point de fusion, 132°-133°.

Il est très difficilement soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool à froid, le chloroforme, etc.

2° *Sel d'argent de l'éther citronellyl-phtalique*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}H}\text{-}CH^2\text{-}CH^2OCO\text{-}C^6H^4\text{-}COOAg = C^{18}H^{19}O^4Ag.$$

— Il s'obtient de la même façon que le précédent.

Analyse. — 0gr,1963 de matière ont fourni 0gr,0507 d'Ag — soit en centièmes, calculé : Ag, 26.20 — trouvé : Ag, 25.82 (point de fusion 117-118°).

Comme les sels d'argent, il est intéressant de remarquer que les sels d'ammonium, de sodium, etc., ainsi que les éthers eux-mêmes, affectent et piquent douloureusement le nez et les yeux, même à distance.

Nous avons préparé ce même sel d'argent avec les deux géraniols que nous avons préparé, et on obtient dans les deux cas la même matière présentant le même point de fusion. Ce qui montre bien que les deux alcools sont des substancces absolument identiques.

II. — *Bromuration du géraniol et du citronnellol.*

Il était intéressant, afin de poursuivre la différenciation entre les deux alcools, de préparer pour l'un et l'autre les dérivés halogénés d'addition possibles par l'existence de doubles liaisons dans leurs molécules.

L'addition de brome s'opère très facilement, pour les deux, à froid, en solution acétique.

Tétrabromogéraniol. — Le tétrabromogéraniol ainsi obtenu est une huile jaune, épaisse, qui ne cristallise pas, même laissée plusieurs semaines dans le vide sec. Sa densité est de 1,424.

Ce tétrabromogéraniol et le dibromocitronnellol, à l'inverse de tous les dérivés bromés des alcools acycliques non saturés, présentent une grande stabilité à la température ordinaire.

Distillés dans le vide, ils se décomposent avec formation d'acide bromhydrique et d'une substance à forte odeur piquante.

Ne pouvant par aucun moyen obtenir à l'état cristallisé ces dérivés halogénés, nous avons cherché à préparer les dérivés bromés correspondants dans la molécule des éthers phtaliques que nous avons précédemment décrits. Ceux-ci, comme on le verra, sont aussi des huiles incristallisables, mais sont susceptibles de donner avec les solutions métalliques, des sels bien cristallisés que nous avons pu analyser.

1° *Préparation du dérivé tétrabromé de l'éther géranyl-phtalique.* — On prend cet éther en solution dans l'acide acétique cristallisable (2 p. de l'éther pour 5 p. d'acide acétique), et on verse goutte à goutte la quantité calculée d'une solution de brome dans l'acide acétique cristallisable (2 p. de brome pour 10 p. d'acide acétique).

L'addition se fait facilement à froid. On laisse 24 heures en con-

tact. On lave ensuite le mélange à l'eau froide. On reprend l'huile par l'éther. On lave à l'eau et on sèche sur du sulfate de soude anhydre. On évapore l'éther dans le vide et on obtient une huile jaune incristallisable qui constitue l'éther phtalique du tétrabromogéraniol. Le rendement est quantitatif.

Nous avons fait le sel de baryum de ce produit.

1° *Sel de baryum de l'éther phtalique du tétrabromogéraniol*

$[C^{18}H^{17}O^{4}Br^{4}]^{2}Ba + 4H^{2}O$

$$= \left[\begin{array}{l} CH^3\text{-}CBr\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CBr\text{-}CHBr\text{-}CH^2OCO \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \qquad\qquad\quad C^6H^4\text{-}COO \end{array}\right]^2 Ba + 4H^2O$$

ou sel de Ba de l'éther phtalique du diméthyl-2.6-tétrabromo-2.3.6.7-octanol-8.

Préparation. — On met l'éther tétrabromé en suspension dans l'eau, et on ajoute à froid la quantité nécessaire d'ammoniaque pour faire le sel d'ammonium. Ce sel donne une émulsion soluble dans un grand excès d'eau. On ajoute à la solution la quantité calculée d'hydrate de baryum. Le sel, insoluble, se précipite. On recueille et on lave plusieurs fois sur le filtre à l'eau distillée.

Pour l'analyse, on sèche ce sel à 90° jusqu'à poids constant.

Analyse. — 0gr,1590 de matière ont donné 0gr,0698 de Br.; 0gr,2001 de matière ont donné 0gr,0191 de Ba ; 0gr,1310 de matière ont donné 0gr,0006 de H^2O — soit en centièmes, calculé pour $C^{36}H^{34}O^8Br^8Ba + 4\,H^2O$: Br, 44.22 ; Ba, 9.46 ; H^2O, 4,9 — trouvé : Br, 43.89 ; Ba, 9.54 ; H^2O, 4.5.

Si on chauffe cette substance, elle devient pâteuse à 90° et son point de fusion = 95° ; à 125°, elle perd son eau de cristallisation ; à 130°, sa décomposition commence.

Elle constitue une poudre blanche, insoluble dans l'eau bouillante, difficilement soluble dans l'alcool bouillant, et facilement dans le chloroforme à froid.

2° *Sel d'aluminium de l'éther phtalique du dibromocitronnellol*

$C^{54}H^{69}O^{17}Br^6Al$

$$= \left[\begin{array}{l} CH^3\text{-}CBr\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2O\text{-}COC^6H^4COO \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}\right]^3 Al$$

ou sel d'al. de l'éther phtal. du diméthyl-2.6-dibromo-2.3-octanol-8.

Ce sel se prépare de la même façon que le sel de baryum de l'éther tétrabromé du géraniol, en ayant soin d'éviter tout excès d'ammoniaque. Il est moins stable que le précédent et il nécessaire de le sécher dans le vide pour l'analyse.

Analyse. — 0gr,1761 de matière ont fourni 0gr00358 d'Al — soit en centièmes, calculé : Al, 1.91 — trouvé : Al, 2.03.

Ce sel constitue une poudre tout à fait blanche, facilement soluble dans l'alcool à froid, l'éther, le chloroforme ; insoluble dans l'eau bouillante ; très soluble dans le benzène à froid. Il se précipite de celui-ci par addition de ligroïne. Il est impossible de prendre son point de fusion parce qu'il se décompose en même temps qu'on le chauffe.

Addition avec l'acide bromhydrique. — Nous avons cherché aussi à faire dans la molécule des deux éthers phtaliques une addition de HBr.

Cette addition a été faite en solution acétique à la température de 15-20°. La réaction marche très facilement, et par addition de 2 HBr nous avons obtenu un dibromo-diméthyl-octanol isomère du dibromocitronellol. Mais jusqu'à présent nous n'avons pu obtenir les sels alcalins et alcalino-terreux correspondants dans un état de pureté suffisant pour l'analyse.

Les sels comme ceux d'Ag, de plomb, de mercure sont impossibles à faire dans ce cas, probablement à cause de l'affinité trop grande du brome pour ces métaux (1).

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Friedel, à la Sorbonne.)

N° 20. — Sur les huiles d'olive de Douro (Portugal); par M. A.-J. FERREIRA da SILVA.

M. Ernest Milliau faisait connaître, il y a dix années, que la réaction de Baudoin et de Latil, avec l'acide chlorhydrique sucré, pour reconnaître la présence de l'huile de sésame dans l'huile d'olive,

(1) Au moment de publier ce mémoire, nous avons appris que MM. Erdmann et Huth travaillaient en même temps que nous la question des éthers du géraniol, et avaient déjà publié leurs analyses des sels d'argent des éthers géranyl- et citronnellylphtalique (Schimmel, *Ber.*, octobre 1897).

Dans cette publication, on lit que MM. Erdmann et Huth ont eu beaucoup de difficultés pour obtenir du citronnellylphtalate d'argent suffisamment pur. En suivant l'excellente méthode de MM. Tiemann et Haller, nous avons au contraire obtenu de bons rendements dans la préparation de l'éther du citronnellol, et conséquemment de son sel d'argent.

Si, du reste, nous sommes d'accord avec le rédacteur des *Berichte* pour reprocher à M. Erdmann la confusion de noms qu'il a établie entre le géraniol et le rhodinol, nous persistons, d'autre part, après nos nombreuses recherches sur le sujet, à penser que la saponification du sel d'argent des éthers phtaliques est susceptible de fournir des alcools plus purs que la méthode au chlorure de calcium préconisée par MM. Schimmel et Cie.

pouvait donner lieu à des erreurs avec des huiles d'olive parfaitement pures, attendu que quelques-unes de ces huiles donnent des colorations roses; et il est avéré que la coloration rose provient de la matière colorante contenue dans la partie aqueuse qui s'écoule, en même temps que l'huile, de la pulpe du fruit soumise à l'action de la presse (1). Pour éviter ces erreurs, il a proposé d'opérer, non sur l'huile, mais sur les acides gras de saponification, bien anhydres, par l'évaporation à 110°; dans ces conditions, le réactif de Baudoin reste absolument incolore avec les huiles d'olive pures et devient rose avec celles qui sont fraudées à l'huile de sésame.

Après cette note de M. Milliau, divers chimistes ont indiqué certaines huiles donnant la réaction suspecte avec l'acide chlorhydrique sucré; M. A. Domergue, entre autres, a indiqué les huiles de Sousse (Tunisie) et de Kabylie (Algérie), comme donnant ladite réaction (2), et MM. Villavecchia et Fabris ont trouvé la même particularité dans les huiles d'olive italiennes de Bari, Brindisi et Lecce (1892).

Ayant eu tout récemment l'occasion d'étudier quelques huiles d'olive qui se trouvaient exposées dans l'exposition industrielle au palais de Cristal de Porto, j'ai reconnu moi-même que les meilleurs échantillons d'huile d'olive de la province de Douro, auxquels ont été décernés les plus hautes récompenses, se comportent au réactif Baudoin comme ceux de l'Algérie et de la Tunisie.

Voici les résultats de l'analyse sommaire des deux échantillons dont l'un, sous le n° 1, est de la *quinta do Cachão*, de M. Alfonso Cabral (Douro supérieur); l'autre, sous le n° 2, de la *quinta do Castellinho*, de M. Ferreira Muaze (Haut-Douro).

		N° 1.	N° 2.
Densité à 15°		0,917	0,917
Aréomètre thermique de Pinchon.	aréomètre	22	21
	thermomètre	21	21
Indice de l'iode		83,3	86,1
Saponification sulfurique	absolue	36	36
	relative	87	87
Acides gras libres 0/0		0.99	1.04

Caractères organoleptiques. — Huiles d'olive parfaitement

(1) *Moniteur scientifique*, 4e série, t. 2, 1re partie, p. 367-368: 1888.
(2) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 5e série, t. 23, p. 54; 1891.

limpides, de couleur jaune d'or, de saveur agréable et odeur privative, presque nulle.

Les essais faits avec les acides gras anhydres n'ont pas donné absolument la coloration rose.

Mes essais sur les huiles d'olive de Douro confirment donc complètement les résultats obtenus par M. Milliau.

Voici maintenant un fait qu'il me paraît utile de signaler.

Si, au lieu du mélange d'acide chlorhydrique et sucre, on opère avec l'acide chlorhydrique et le pyrogallol, comme M. Toches l'a proposé (1), il n'y a aucune réaction anormale avec les huiles, ci-dessus; on obtient la couleur jaune des huiles pures, soit en opérant sur les huiles mêmes, soit sur les acides gras anhydres qu'on en retire par saponification.

Le réactif de Toches paraît donc plus sûr que celui de Baudoin pour déceler la présence de l'huile de sésame dans les huiles d'olive.

Quoi qu'il en soit, je juge que, en matière de pureté des huiles, on ne peut se passer du contrôle de réactions colorées par les déterminations des constantes chimiques et physiques qui, elles seules, peuvent préciser le jugement.

(Travail fait au laboratoire municipal de Porto.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Influence de la température sur le pouvoir rotatoire des liquides; Ph. A. GUYE et Mlle E. ASTON (*C. R.*, t. **125**, p. 819; 22.11.97). — Le pouvoir rotatoire de l'alcool amylique décroît quand la temp. s'élève pour reprendre des valeurs croissantes dans le voisinage du point d'ébullition; ces valeurs sont encore dépassées quand ce corps se trouve à l'état de vapeurs. Ceci peut s'expliquer si on se rappelle que, d'après sa densité de vapeur, l'alcool amylique, réduit en vapeur, est formé essentiellement de molécules simples $C^5H^{12}O$, et que, d'après les mesures d'ascension capillaire

(1) On prépare le réactif de Toches avec 2 gr. de pyrogallol et 30 gr. d'acide chlorhydrique; on agite 15 gr. d'huile avec un poids égal du mélange précédent; on décante, après repos et séparation nette des deux couches huileuse et acide, cette dernière, qu'on chauffe pendant 5 minutes; avec les huiles de sésame, on obtient des couleurs rouge-pourpre.

de Ramsay et Shields, l'alcool amylique liquide est constitué par un mélange de molécules simples $C^5H^{12}O$ et de molécules complexes $(C^5H^{12}O)^n$, la proportion de ces dernières diminuant quand la temp. s'élève. Il suffit d'admettre que les molécules simples $C^5H^{12}O$ ont un pouvoir rotatoire plus fort, en valeur absolue, que les molécules complexes $(C^5H^{12}O)^n$, pour avoir une idée simple des résultats qui précèdent. A l'état liquide et aux basses températures, la dépolymérisation étant faible, le phénomène est normal et le pouvoir rotatoire diminue. Lorsqu'on se rapproche du point d'ébullition, la dépolymérisation augmente rapidement pour devenir totale lorsque le corps passe à l'état de vapeur; le pouvoir rotatoire augmente. G. ANDRÉ.

Sur le pouvoir rotatoire des corps polymérisés, comparés avec leurs monoméres; BERTHELOT (*C. R.*, t. **125**, p. 822; 22.11.97). — L'auteur rappelle qu'il a fait, il y a longtemps, des expériences dans le même sens; isotérébenthène comparé au métatérébenthène, styrolène comparé au métastyrolène.

G. ANDRÉ.

De l'influence des composés avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogéne avec l'oxygéne ; BERTHELOT (*C. C.*, t. **125**, p. 675; 8.11.97). — L'auteur a fait agir un certain nombre de composés de cet ordre (gazeux, solides, liquides) n'exerçant d'action chimique ni sur l'oxygène, ni sur l'hydrogène initiaux et ne décomposant pas l'eau finale : la présence de pareils composés, s'unissant à mesure avec l'eau formée, pourrait accélérer la réaction de combinaison (H^2+O) et la rendre totale au cas où cette combinaison serait, dès ses débuts, régie par les lois d'un certain équilibre que limiterait la réaction inverse ou simplement même la présence de l'eau déjà formée.

1° 1 volume (H^2+O) + 2.4 vol. HCl gazeux; action nulle à 100° pendant 24 heures. Mêmes proportions de gaz, à 280° pendant 3 h. 30 m., diminution du volume $H^2+O = 6$ 0/0, c'est-à-dire à peu près le même chiffre qu'avec le gaz tonnant seul;

2° 1 vol. (H^2+O) + 2.3 vol. BF^3, à 100°, 24 heures, action nulle; à 280°, 3 h. 30 m., diminution de $H^2+O = 3$ 0/0; même temp., 24 heures, diminution de $H^2+O = 4$ 0/0; forte attaque du verre et absorption de 1/6 BF^3;

3° 1 vol. (H^2+O) + 2.3 vol. SO^2, 24 heures à 100°, action nulle; 24 heures à 280°, H est inaltérée, 15 0/0 de O sont absorbés;

4° En présence de P^2O^5, H^2+O à froid, au bout de 36 jours, est

demeuré intact; à 100°, au bout de 5 h. 30 m., action également nulle; à 280°, au bout de 3 heures, diminution du gaz tonnant de 6 0/0; au bout de 24 heures, même temp., diminution de 11 0/0.

L'absorption de la vapeur d'eau par P^2O^5 n'exerce donc pas d'influence marquée sur la combinaison, pas plus qu'en présence de de BF^3. G. ANDRÉ.

Action de l'eau sur le trichlorure de phosphore. Oxychlorure phosphoreux; A. BESSON (*C. R.*, t. **125**, p. 771; 15.11.97). — L'action d'une petite quantité d'eau sur PCl^3 (humidité de l'air, addition de quelques gouttes d'eau à PCl^3) donne une faible quantité d'un produit de réaction incomplète formé en vertu de l'équation : $PCl^3 + H^2O = 2HCl + POCl$. Cet oxychlorure phosphoreux demeure dissous dans PCl^3 en excès. On isole ce produit en enlevant PCl^3 au B.-M., à la pression ordinaire, puis ensuite dans le vide. POCl est un corps solide, hyalin, ambré, ayant la consistance de la paraffine, hygroscopique, soluble dans l'eau avec laquelle il fournit HCl, PO^3H^3 et un léger dépôt amorphe jaune. Celui-ci devient jaune rougeâtre si on prolonge sur lui l'action de la lumière. POCl est soluble dans PCl^3, il s'unit à Cl pour donner $POCl^3$. G. ANDRÉ.

Réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique; BERTHELOT (*C. R.*, t. **125**, p. 743; 15.11.97). — A 250°, pendant 6 heures, $0^{gr},50$ SO^4H^2 bouilli, ont absorbé 11 cc. d'hydrogène avec production d'eau et d'acide sulfureux. A froid (entre 19 et 27°), au bout de deux mois, $3^{gr},7$ SO^4H^2 en présence de 16 cc. H, ont absorbé 75 0/0 de ce gaz; cette absorption se fait aussi bien à l'obscurité qu'à la lumière.

$1^{gr},8$ SO^4H^2 étant mis en présence de $10^{cc},6$ H et $5^{cc},3$ O en tube scellé, on a trouvé, au bout de 2 mois, à la temp. ordinaire, que 73 0/0 de H avaient disparu et seulement 30 0/0 de O; cette dernière absorption peut être attribuée à une oxydation de SO^2 résultant de la réaction de H sur SO^4H^2. A 250°, et avec un mélange gazeux analogue au précédent, au bout de 5 heures H avait totalement disparu et seulement 5 0/0 de O initial. L'oxydation de SO^2 par OH est donc plus lente que la réduction de SO^4H^2 par H.

H et SO^2 secs gazeux étant mis en présence, n'ont réagi, ni à 100°, ni à 280° (24 heures). L'hydrogène n'exerce à froid aucune réaction sur SO^4H^2 étendu.

Ces diverses réactions s'expliquent ainsi : Le système $SO^4H^2 + H^2 = SO^2$ gaz $+ 2H^2O$ liq. dégage $+ 15^{Cal},1$; si SO^4H^2 est en

grand excès, il faut ajouter à la chaleur dégagée celle provenant de la combinaison de l'eau avec l'excès de SO^4H^2 pour former des hydrates, soit $+15^{Cal}$ pour $2H^2O$. A froid et avec SO^4H^2 étendu, il n'y a pas d'action, car si le système SO^4H^2 ét. $+H^2$ dégage $+210^{Cal},1$, le système équivalent $2H^2O$ liq. $+SO^2$ gaz dégage $+207^{Cal},3$. G. ANDRÉ.

Réaction directe de l'acide sulfurique sur le mercure à la température ordinaire; BERTHELOT (*C. R.*, t. **125**, p. 749; 15.11.97). — SO^4H^2 bouilli attaque le mercure à la temp. ordinaire sans dégagement gazeux visible. Après 2 mois de contact et agitation fréquente, l'acide renferme du sulfate de mercure dissous. Ce même acide dégage SO^2 quand on le fait traverser par un courant de CO^2 sec; en même temps que SO^2 et SO^4Hg^2 prennent naissance, il se fait une trace de sulfure de mercure.

La moindre dose d'eau ajoutée à l'acide suspend la production de ces phénomènes. C'est la perte d'énergie provenant de l'hydratation de l'ac. sulfurique qui produit cette différence d'action.

G. ANDRÉ.

Sur l'action de l'acide azotique sur l'étain; R. ENGEL (*C. R.*, t. **125**, p, 709; 8.11.97). — On nomme habituellement *acide stannique* le produit qu'on isole du chlorure stannique par l'action d'une base ou d'un carbonate alcalin et *acide métastannique* celui qui résulte de l'action de l'acide nitrique sur l'étain. Or, les deux produits sont souvent des mélanges semblables. En effet, l'acide nitrique, refroidi à 0° et sous différentes concentrations, donne (acide 1 vol., eau 2 vol.) de l'azotate stanneux (acide 1 vol., eau 1 vol.), de l'azotate stannique (sans addition d'eau), un ppté blanc, qui, séparé de l'excès d'acide, se dissout dans l'eau et constitue l'azotate stannique. Ce dernier, sel à base faible, est décomposé par l'eau et fournit de l'acide stannique ou de l'azotate basique d'étain. Cet acide stannique subit dans l'eau ou par la dessiccation la transformation en acide métastannique. Or, quand on traite l'étain par l'acide nitrique, on laisse ordinairement la temp. s'élever, on lave à eau chaude le ppté : on obtient alors un produit plus riche en acide métastannique que celui préparé à froid par le chlorure stannique. Le produit de cette dernière réaction, soumis à l'action de l'eau bouillante, se transforme en acide méta, mais il se fait en même temps des doses croissantes d'acide para. On n'obtient jamais d'acide méta pur par le traitement de l'étain par AzO^3H. L'acide méta pur, bouilli pendant un certain nombre d'heures avec de l'eau, donne de l'acide para. G. ANDRÉ.

Influence de l'oxygène sur la décomposition des hydracides par les métaux et spécialement par le mercure; BERTHELOT (*C. R.*, t. **125**, p. 746; 15.11.97). — HCl et H^2S gazeux purs ne réagissent pas sur le mercure à froid; il en est autrement en présence de l'oxygène. Ainsi : HCl = $12^{cc},4$, O = $6^{cc},4$ gaz secs, sont mis à la pression normale dans une éprouvette sur le mercure à froid; au bout de 10 jours, HCl a sensiblement disparu, il ne reste que $2^{cc},9$ O, donc $3^{cc},5$ de ce gaz ont été absorbés; $2HCl + O + 2Hg = Hg^2Cl^2 + H^2O$. D'ailleurs cette réaction dégageant $+ 87^{cal},6$ est fortement exothermique. — On a mis 200 cc. HCl gaz. sur le mercure et on y a introduit quelques gouttes d'eau, ce qui a réduit le volume gazeux à 62 cc. à 21° et on ajoute de l'oxygène. Au bout de 10 jours, il s'était absorbé $4^{cc},2$ de gaz. La présence de l'eau n'a pas empêché la réaction, elle l'a ralentie seulement. Avec $4^{cc},4$ HCl + $8H^2O$ en présence de $10^{cc},4$ O sur le mercure, la formation de HgCl a été encore plus lente : $1^{cc},3$ O a été absorbé en 10 jours.

L'attaque du mercure par l'oxygène, en présence de HCl, est conforme à ce qui arrive à la plupart des métaux, même ceux qui ne décomposent pas directement à froid cet acide (argent) ou qui ne le décomposent que lentement (plomb, cuivre).

H^2S et O secs, mélangés sur le mercure, produisent une attaque du métal conformément à l'équation :

$$H^2S + O + Hg = HgS + H^2O = + 74^{Cal},8.$$ G. ANDRÉ.

Sur l'obtention du sulfure de strontium au moyen du gaz sulfhydrique et de la strontiane ou du carbonate de strontium. Influence de la température; José Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. **125**, p. 775; 15.11.97). — H^2S agissant sur la strontiane au rouge donne SrS et H^2O; mais si SrS est en contact avec la vapeur d'eau, au rouge, la réaction inverse se produit : il se reforme du gaz sulfhydrique et de la strontiane. Du reste, le phénomène est plus compliqué, car il se produit également du sulfhydrate de sulfure de strontium, de l'hydrate stroncique et, peut-être aussi, des polysulfures. Si la temp. n'est pas assez élevée, l'eau qui se condense attaque et décompose SrS déjà formé. Après refroidissement, on constate la présence d'un produit blanc, légèrement humide, sentant H^2S, et contenant jusqu'à 22 0/0 d'hydrate stroncique. Si la temp. monte au rouge vif, on trouve dans le tube, à la fin de l'expérience, une masse blanche formée surtout d'hydrate stroncique, non hygrométrique, à odeur d'acide sulfhydrique et à réaction al-

caline; cette masse se décompose et se carbonate à l'air. Pour produire ces divers phénomènes, il faut que le courant de gaz H^2S soit extrêmement lent. G. ANDRÉ.

Sur l'argent-cyanamide CAz^2Ag^2; Paul LEMOULT (*C. R.*, t. **125**, p. 782; 15.11.97). — L'argent-cyanamide prend naissance quand on fait réagir sur une solution aqueuse de cyanamide une solution ammoniacale de nitrate d'argent. L'auteur détermine la chaleur de formation de ce corps par deux méthodes :

1° En en faisant la synthèse, comme dans la préparation : on ajoute à une solution titrée d'azotate d'argent ammoniacal une solution titrée de cyanamide en quantité théoriquement correspondante. La chaleur dégagée pour 1 molécule, est de $+9^{Cal},64$; étant donné que l'on a : AzO^3Ag diss. $+ AzH^3$ diss. $= AzO^3Ag$ ammoniacal diss. $= +8^{cal},05$ et que, dans la réaction génératrice de l'argent-cyanamide, 1 mol. AzH^3 se porte sur l'acide nitrique devenu libre, l'autre restant libre dans la liqueur, on déduit :

$$C + Az^2 + Ag^2 = CAz^2Ag^2 \text{ sol.} = -50^{Cal};$$

2° En dissolvant l'argent-cyanamide dans les acides étendus, on a :

$$2AzO^3H \text{ diss.} + CAz^2Ag^2 \text{ sol.} + CAz^2Ag^2 \text{ diss.} + 2AzO^3Ag = -11^{Cal},2,$$

d'où on déduit :

$$C + Az^2 + Ag^2 = CAz^2Ag^2 \text{ sol.} = -52^{Cal},4.$$

On aurait, avec HCl,

$$CAz^2Ag^2 \text{ sol.} + 2HCl \text{ diss.} = 2AgCl \text{ sol.} + CAz^2Ag^2 \text{ diss.} = +19^{Cal},25,$$

d'où :

$$C + Az^2 + Ag^2 = CAz^2Ag^2 \text{ sol.} = -52^{Cal}.$$

Ce dernier chiffre résulte d'expériences dans lesquelles la décomposition est intégrale : il a le plus de chances d'être le nombre exact. Ce chiffre s'accorde bien avec les propriétés explosives de ce corps, lequel, chauffé à l'air libre, se décompose violemment bien avant 200°. G. ANDRÉ.

Sur le chlorocyanamide $C^3Az^3(AzH^2)^2Cl$; Paul LEMOULT (*C. R.*, t. **125**, p. 822; 22.11.97). — La chaleur de combustion de ce corps est, par gramme, de $2758^{Cal},2$; sa chaleur de combustion moléculaire à volume constant de $401^{Cal},3$, à pression constante

de $400^{Cal},3$ et, par suite, sa chaleur de formation moléculaire à pression constante de $25^{Cal},6$.

La différence entre les chaleurs de combustion à pression constante du chlorure cyanurique ($292^{Cal},4$) et du chlorocyanamide ($400^{Cal},3$), soit $107^{Cal},9$, mesure l'effet thermique relatif à la substitution de 2 atomes de chlore par deux groupes AzH^2. La moitié de ce nombre est sensiblement égale à celui qui correspond à la même substitution dans la série acétique; les chaleurs de combustion sont, en effet, de $232^{Cal},3$ pour le chlorure, et de $288^{Cal},2$ pour l'amide acétique à leur état ordinaire. G. ANDRÉ.

Sur quelques dérivés halogénés de la méthylphénylcétone ; A. COLLET (*C. R.*, t. **125**, p. 717 ; 8.11.97). — Les chlorures de chloracétyle et de bromacétyle réagissent aisément sur le benzène monochloré ou monobromé en présence de $AlCl^3$: il se forme des dérivés dichlorés, dibromés ou chlorobromés de la méthylphénylcétone. — *Chlorométhyl-p.-chlorophénylcétone* : $CH^2Cl.CO.\underset{(1)}{C^6}H^4\underset{(4)}{Cl}$; fines aiguilles, incolores, fusion 101-102°. L'oxydation par $KMnO^4$ fournit un acide fusible à 235-236°, c'est l'acide p.-chloro-benzoïque. *chlorométhyl-p.-bromophénylcétone* : fusion 116-117°; l'oxydation de ce corps fournit l'ac. p.-bromozenzoïque. — *Bromométhyl-p.-Chlorophénylcétone* : fusion 96-96°5; l'oxydation fournit de l'ac. p.-chlorobenzoïque. — *Bromométhyl-p.-bromophénylcétone* : fusion 109-109°5 ; l'oxydation fournit l'acide p.-bromobenzoïque.

G. ANDRÉ.

Sur de nouvelles substances colloïdales analogues aux albuminoïdes, dérivés d'une nucléo-albumine ; J. W. PICKERING (*C. R.*, t. **125**, p. 963 ; 6.12.97). — L'auteur a tenté d'obtenir, au moyen des nucléo-albumines, des corps ressemblant aux colloïdes de M. Grimaux et possédant leurs propriétés. Il part de la nucléo-albumine desséchée du thymus de mouton. Cette nucléo-albumine chauffée en tube scellé avec $CaCl^2$ anhydre fournit des composés cristallisés de constitution inconnue. Ces cristalloïdes, chauffés pendant 4 heures en tube scellé avec PCl^5, fournissent, après séparation du produit de la réaction de l'ammoniaque, des substances colloïdes dont les propriétés chimiques et physiologiques sont identiques à celles des colloïdes de M. Grimaux. G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 JANVIER 1898.

Présidence de M. Tanret.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. Hanriot lit le rapport sur le prix Leblanc dont les conclusions sont les suivantes :

1° Le Conseil a décidé que MM. Delépine et Hébert seront tous deux lauréats du prix Leblanc et recevront chacun la médaille et une somme de 500 francs ;

2° La seconde somme de 500 francs a été généreusement offerte par M. Tanret, notre président ; le Conseil lui a voté les plus vifs remerciements pour la nouvelle marque d'intérêt qu'il vient de donner aux jeunes travailleurs qui ont apporté la primeur de leurs travaux à la Société chimique.

M. le Président se félicite d'avoir à décerner cette année un double prix Leblanc. Après avoir proclamé lauréats de la Société chimique MM. Marcel Delépine et Alexandre Hébert, il ajoute :

« Je vous demande la permission, messieurs, d'anticiper un peu sur le rapport de la commission des finances. Notre Trésorier vient de m'écrire que le budget de 1897 se soldera cette fois sans déficit. Ce résultat est trop important pour que je ne sois pas heureux de vous l'annoncer. Nous le devons à la commission des finances qui n'a proposé que le nombre de feuilles supplémentaires permis par les ressources ordinaires de la Société ; au Conseil qui l'a voté ; à la commission d'impression, surtout, qui a veillé à ce que ce nombre ne fût pas dépassé, mais sans que le *Bulletin* eût à en souffrir ; aux collaborateurs gratuits qui ont montré qu'on peut faire des extraits à la fois courts et bons ; aux rédacteurs ordinaires, enfin,

qui n'ont pas voulu moins bien faire; de telle sorte que, chacun y ayant mis du sien, le *Bulletin* de 1897 a pu donner 217 mémoires originaux, soit le même nombre qu'en 1896, et 1788 extraits, contre 1660 en 1896, soit 128 de plus.

« Peut-être, parmi ces extraits, quelques-uns paraîtront-ils un peu courts ou difficiles à lire. A cela je vous répondrai que votre commission d'impression a voulu économiser sur le reste de l'année l'excédent des dépenses engagées dans les premiers mois, d'où l'espace restreint auquel elle a dû limiter la longueur moyenne des extraits; puis quelques rédacteurs ont, par excès de zèle, employé beaucoup plus d'abréviations que n'en demandait la commission. Avec les titres des tomes XVII et XVIII du *Bulletin* paraîtra la liste des abréviations adoptées par la commission.

« Du reste, si bien fait que soit un extrait, il ne peut jamais donner une connaissance complète du mémoire original. Voilà pourquoi votre Conseil a décidé qu'à partir de 1898 un exemplaire de tous les journaux d'où sont tirés les extraits irait à la bibliothèque. Cette décision a été déjà publiée dans le *Bulletin*.

« De son côté, la commission de la bibliothèque a commencé à compléter les collections et d'ici quelques années notre bibliothèque enrichie sera pour les membres de la Société un instrument de travail des plus précieux.

« En prenant la présidence, je vous avais demandé de venir nombreux à nos séances et d'annoncer le titre de vos communications assez à l'avance pour pouvoir le faire figurer sur les feuilles de convocation. Or, j'ai vu avec plaisir que pas une seule fois cette année la vague rubrique « Communications diverses » n'a figuré à l'ordre du jour et nos séances ont été si chargées que plusieurs fois j'ai dû, à mon grand regret, prier les orateurs d'abréger leurs communications. Non seulement vous avez assisté assidûment aux séances, comme l'atteste le grand nombre de jetons de présence qui vous ont été distribués, mais vous nous avez amené beaucoup de jeunes collègues (84), tous brûlants de marcher sur les traces de leurs aînés; qu'ils deviennent un jour d'éminents chimistes, l'honneur de la Société chimique, c'est le meilleur souhait de bienvenue que celui qui a signé leurs diplômes puisse leur adresser. Vous m'avez ainsi rendu agréable cette présidence dont je serai toujours fier; je vous en remercie bien sincèrement. »

Sont nommés membres résidents :

M. Job (André), agrégé, préparateur à l'Ecole normale supérieure, 45, rue d'Ulm ;

M. VIDAL (Louis), pharmacien de 1re classe, 7, rue du Rocher;
M. CHESNEAU, professeur à l'Ecole des mines.

Sont nommés membres non résidents :

M. PADOVA (Robert), 397, rue Paradis, à Marseille;
M. MAILLARD (Louis), préparateur à la Faculté de médecine, 25, rue Sigisbert-Adam, à Nancy.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. RICHAUD, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry (Seine), présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL:
M. FERRÉ, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;
M. LOISEAU, préparateur à l'École de pharmacie, présenté par MM. LEXTREIT et PATEIN;
M. ALBOUI, pharmacien, 8, rue Favart, présenté par MM. PETIT et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DUDLEY (Charles B.), chimiste à la the pensylvania Railroad Company New-Yorck, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL;
M. MOREAU, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, présenté par MM. DESGREZ et BÉHAL;
M. BESSON, professeur adjoint à l'Université de Caen, 5, impasse Cauvigny, présenté par MM. FRIEDEL et CAZENEUVE;
M. VITTENET, 114, rue de Créqui, à Lyon, présenté par MM. FRIEDEL et CAZENEUVE;
M. MOREL (Albert), 15, rue Chazières (Croix-Rousse), à Lyon, présenté par MM. FRIEDEL et CAZENEUVE.

M. MUTTELET a déposé un pli cacheté à la date du 10 février.

On procède aux élections :

M. RIBAN est nommé président.
MM. FRIEDEL et GRIMAUX sont nommés vice-présidents.
M. BÉHAL est nommé secrétaire pour deux ans.
M. BERTRAND est nommé secrétaire pour un an.
M. HÉBERT est nommé vice-secrétaire pour deux ans.
M. DESGREZ est nommé archiviste pour trois ans.
M. PETIT est nommé trésorier pour trois ans.
MM. CARNOT, LINDET, DE CLERMONT, AUGER et BOURGEOIS sont nommés membres du Conseil.

En conséquence le Conseil, pour 1898, est formé de la façon suivante :

Président : M. Riban.
Vice-présidents : MM. Hanriot, André, Friedel et Grimaux.
Secrétaires : MM. A. Béhal et Bertrand.
Vice-Secrétaires : MM. C. Moureu et A. Hébert.
Trésorier : M. A. Petit.
Archiviste : M. A. Desgrez.

Membres du conseil :

MM. Maquenne, Wyrouboff, Lauth, Meunier, Moissan, Gautier,

MM. Bourgeois, Étard, Carnot, Lindet, de Clermont, Auger.

Membres du Conseil non résidents : MM. Guntz, Recoura, Haller et Sabatier.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 21. — Sur un appareil facilitant la séparation des principes organiques naturels; par M. C. CHABRIÉ.

L'appareil représenté ci-contre est destiné à permettre une séparation facile des divers groupes de produits organiques naturels d'après leurs propriétés fondées sur leur état physique dans les limites de température comprises entre — 20° et + 100° (on pourrait, au besoin, opérer dans de plus larges limites, mais le cas ne se présente guère).

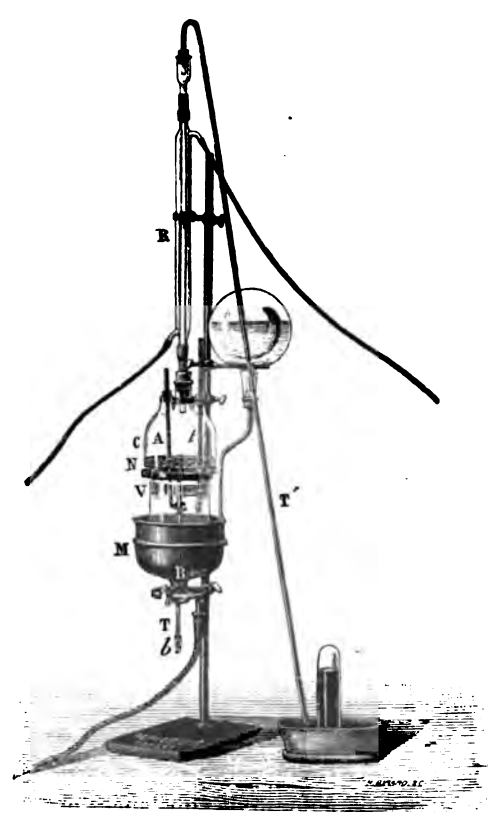
Ses principaux avantages consistent en :

1° La facile décantation des diverses couches liquides superposées, au moyen d'un tube T, mobile, dans le bouchon B, et dont on peut faire affleurer l'extrémité supérieure successivement avec la partie supérieure de chacune de ces couches, dont le contenu s'écoule par la partie inférieure (en relevant le petit bouchon *b*) et peut être ainsi recueilli séparément.

Cette décantation de chaque couche ne pourrait pas être effectuée au moyen de l'entonnoir à décantation ordinaire, dans le cas où la présence d'un dépôt d'un corps solide viendrait à en obstruer

le robinet. Cela revient à substituer la décantation par la partie supérieure à celle par la partie inférieure qui se pratique habituellement dans la séparation des liquides.

On peut ainsi séparer quantitativement les acides gras, insolubles dans l'eau, ou des glycérides liquides, à la température de l'expérience et plus légers que l'eau, d'avec une solution aqueuse d'éléments solubles dans l'eau et de composés solides insolubles plus denses que l'eau.



2° La facile séparation de la majeure partie du liquide qui surmonte le précipité d'avec les composés solides insolubles dans l'eau dont il est formé et qui sont réunis dans la partie inférieure de l'appareil.

3° La facilité que l'on a pour recueillir le précipité lui-même (et le liquide qui le baigne). Il est, en effet, aisé de rincer, avec une fiole à jet, le vase V qui, lorsqu'il est séparé du couvercle C, auquel il est réuni par un anneau N de liège ou de caoutchouc, est largement ouvert par sa partie supérieure, et permet à l'opérateur d'aller chercher directement les parties du précipité qui adhèrent au verre, ce qui n'est pas facile lorsque l'on opère dans un ballon ou dans une fiole; on voit de plus que ce précipité n'est pas en contact avec les huiles qui, plus légères que l'eau, ont été séparés de la solution aqueuse qui mouille le précipité. Ceci est fort avantageux pour obtenir les composés insolubles dans un état physique qui permette leur lavage.

4° L'avantage d'opérer en vase clos, ce qui permet de recueillir les gaz qui se dégagent par le tube T' avant de déboucher le tube T pour séparer les liquides entre eux et les liquides des solides.

5° L'assurance que l'on a de condenser les vapeurs des liquides qui émettent des vapeurs à la température de l'expérience, au moyen du réfrigérant R; de connaître la température du liquide au moyen du thermomètre *t;* d'agiter les diverses parties du mélange au moyen de l'agitateur A; d'opérer, dans de très larges limites de température, au moyen du vase en cuivre M, qui peut servir de bain d'huile, de bain-marie à niveau constant ou de vase à mélange réfrigérant selon les cas.

Il est bien évident qu'en faisant construire cet appareil, d'après un modèle construit par moi, par M. Berlemont, je ne prétends pas avoir fait autre chose que d'avoir réuni dans un seul instrument la plupart des avantages que présentent plusieurs des objets de laboratoire destinés aux mêmes usages. Je puis dire qu'il m'a fourni de bons résultats dans des analyses difficiles sous la forme que je lui ai donnée et qui est représentée ici; c'est pourquoi j'ai voulu le faire connaître aux personnes appelées à exécuter des séparations de produits différant par leur état physique.

Cet appareil a été utilisé pour la séparation de substances organiques naturelles; il pourrait évidemment servir dans la pratique de l'analyse minérale.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 22. — Pression osmotique et cryoscopie; par M. A. REYCHLER.

Dans de récentes publications (1), M. Holland Crompton nous a fait connaître des données expérimentales sur la chaleur de fusion d'un certain nombre de substances organiques. Il a appelé notre attention sur la constance du rapport $\frac{sw}{T}$, et par des déductions théoriques il en est arrivé à proposer une correction à la loi de van't Hoff, et à vouloir démontrer que la solution d'une substance non associante dans un liquide associant développe une pression osmotique égale à x fois $\frac{RT}{V}$, x étant le facteur d'association du

(1) *Proceedings of the chemical Society*, 1896-1897, n° 180, p. 109; *Chem. Soc.*, t. **71**, p. 924 et 951; *D. ch. G.*, t. **30**, p. 2720. — Voir aussi les résumés faits par M. Le Chatelier (*Bull. Soc. chim.*, t. **18**, p. 1121 et 1127).

dissolvant. — La conclusion théorique des travaux de Crompton me déplaît tout d'abord, parce qu'une correction à la loi van't Hoff me paraît difficile à comprendre ; il est des règles qui se laissent admettre ou rejeter, mais non pas modifier. — D'autre part, je crois pouvoir démontrer que la loi en question est parfaitement indépendante du facteur $\frac{ws}{T}$. Malheureusement il me faut pour cela reprendre la question *ab ovo*, et développer certaines relations qui ne sont pas mises en lumière dans la plupart des traités.

Tout le long de cet exposé il s'agira de solutions renfermant *n molécules* d'une substance dissoute dans *g grammes* d'un dissolvant.

Les lettres f, P, etc., auront la même signification que dans le Traité de M. Ostwald et désigneront :

f, la tension de vapeur du dissolvant ;
f', la tension de vapeur de la solution ;
P, la pression osmotique ;
R, la constante de l'équation générale de l'état gazeux ;
T, la température absolue ;
Δ, l'abaissement du point de congélation ;
r, la constante cryoscopique (l'abaissement moléculaire) ;
w, la chaleur de fusion d'un gramme de dissolvant.

Tous ces facteurs dépendent les uns des autres, et sont liés par des rapports multiples.

Signalons tout d'abord les lois de Raoult sur la tension de vapeur des solutions et les considérations théoriques par lesquelles Arrhénius a démontré les formules suivantes (1) :

$$P = sRT\frac{n}{g} \qquad (1)$$

et

$$\frac{f-f'}{f} = M\frac{n}{g}. \qquad (2)$$

Dans la démonstration il n'est question que du nombre de grammes du dissolvant, et de son *poids moléculaire gazeux* (M). Les équations ci-dessus sont l'expression exacte des choses prou-

(1) Ces formules sont applicables à la température T, même lorsque T est le point de fusion du dissolvant.

vées, et c'est à tort que l'on écrit fréquemment l'équation (2) sous cette forme :

$$\frac{f-f'}{f}=\frac{n}{N},$$

N désignant le nombre des molécules dissolvantes.

Passons maintenant aux *phénomènes cryoscopiques*. Nous savons que

$$\Delta = r\frac{n}{g} \text{ (Raoult).} \tag{3}$$

Par une démonstration thermodynamique, basée sur un cycle réversible, on démontre que

$$\Delta = \frac{RT^2}{w}\cdot\frac{n}{g}.$$

Par conséquent

$$r = \frac{RT^2}{w} \text{ (van't Hoft).} \tag{4}$$

Nous avons maintenant toutes les prémisses voulues pour établir une série de relations entre la pression osmotique, la tension de vapeur et le point de congélation d'une solution (1).

Nos équations (1) et (2) donnent......... $P = RTs\frac{f-f'}{f'M}$ (5)

— (1) et (3) — .... $P = RTs\frac{\Delta}{r}$ (6)

— (1) et (4) — .... $P = r\frac{ws}{T}\frac{n}{g}$ (7)

— (4) et (6) — .... $P = \frac{ws}{T}\Delta$ (8)

Toutes ces équations se rapportent à une solution suffisamment étendue pour que sa densité puisse sans trop d'erreur être égalée à celle du dissolvant pur.

Remarque générale. — Dans tout ce qui précède il n'est question que du poids g du dissolvant et de son poids moléculaire gazeux M. Les phénomènes étudiés ne paraissent donc pas devoir fournir le moyen de déterminer le poids de la particule liquide du dissolvant, son facteur d'association. Le poids moléculaire de la substance dissoute se laisse au contraire déterminer, car c'est de lui que dépend l'important facteur n. Les observations cryoscopiques (2)

(1) Des relations identiques se laissent démontrer entre la pression osmotique, la tension de vapeur et le point d'ébullition.

(2) Et ébullioscopiques.

nous permettent donc de savoir si une substance manifeste en solution le même poids moléculaire qu'à l'état gazeux, ou un autre poids moléculaire multiple ou fractionnaire. Lorsque nous trouvons une valeur fractionnaire (1), nous disons que la substance dissoute est dissociée. Et ce qui nous confirme dans notre manière de voir, c'est que la nécessité de cette hypothèse d'une dissociation ne se fait sentir que lorsqu'il s'agit de substances dont la dissociation est aisément compréhensible, et réclamée par d'autres considérations basées sur des faits de chimie pure, de thermochimie et surtout d'électrochimie. Tout cet ensemble théorique, à partir de la loi de van't Hoff jusqu'aux idées modernes sur la dissociation des électrolytes, constitue un corps de doctrine parfaitement agencé.

Je regrette de ne pouvoir en dire autant des conclusions théoriques de M. Crompton. Pour justifier cette appréciation défavorable je pars de l'équation cryoscopique

$$r = \frac{RT^2}{w} \qquad (4)$$

dont il suffit de diviser les deux termes par sT pour voir apparaître les rapports dont on annonce la constance :

$$\frac{r}{sT} = \frac{RT}{ws}. \qquad (9)$$

Pour tous les dissolvants non associants $\frac{ws}{T}$ vaut *approximativement* 0,1 (de 0,065 à 0,140). Pour l'eau, l'acide formique, l'acide acétique et certains autres liquides, que l'on a des raisons de croire associants, ce rapport devient plus grand (0,295 ; 0,253 ; 0,151 etc.) et manifeste une certaine proportionnalité avec le facteur d'association (2).

M. Crompton pense que, pour les solutions faites au moyen d'un liquide associant, la pression osmotique doit être influencée par le degré d'association des molécules dissolvantes, et que la loi de van't Hoff doit être exprimée par l'équation

$$Pv = xRT$$

dans laquelle v désigne le volume occupé par une molécule gramme de substance dissoute.

(1) Du poids moléculaire prévu par d'autres considérations.

(2) Ou plutôt avec $\frac{x}{a}$, x et a exprimant le degré de polymérisation du dissolvant, à l'état liquide et à l'état de vapeur.

Il n'est pas difficile de démontrer que c'est là une erreur et que la pression osmotique est parfaitement indépendante de x, c'est-à-dire du rapport $\frac{ws}{T}$. Ayons en effet une série de solutions étendues, faites au moyen de dissolvants quelconques, et renfermant toutes n molécules de substance dissoute dans g grammes de dissolvant. Au point de vue de la matière dissoute ces solutions sont équimoléculaires ; et si nous les prenons aux points de congélation des divers dissolvants, la pression osmotique sera partout proportionnelle à T et à s (2). En d'autres termes, si la loi de van't Hoff est vraiment générale le rapport $\frac{P}{sT}$ doit être constant.

Or nous savons que

$$P = \frac{ws}{T} \cdot \frac{n}{g} \cdot r. \tag{7}$$

Divisant de part et d'autre par sT, nous trouvons

$$\frac{P}{sT} = \frac{ws}{T} \cdot \frac{n}{g} \cdot \frac{r}{sT}. \tag{10}$$

Le second membre de cette équation renferme *en opposition* les deux rapports dont notre équation (9) démontre la proportionnalité. Il a donc une valeur indépendante de ces rapports, parmi lesquels figure la constante Cromptonienne. Le premier membre de l'équation se trouve dans le même cas, et par conséquent le desideratum de la loi de van't Hoff se trouve réalisé, quelque anormale que puisse être la valeur du rapport $\frac{sw}{T}$.

Il suffit d'ailleurs de diviser par R les deux membres de l'équation (10), et de tenir compte de l'équation (9) pour trouver

$$P = \frac{nsRT}{g}. \tag{1}$$

Cr ceci n'est qu'une expression de la loi de van't Hoff car $\frac{g}{ns}$ est le volume occupé dans l'une quelconque de nos solutions par une molécule gramme de substance dissoute.

Conclusion.—Les faits annoncés par M. Crompton s'accommodent fort bien de la loi de van't Hoff non modifiée.

(2) Proportionnelle à s parce que inversement proportionnelle à V.

N° 23. — Sur un carbonate double de soude et de protoxyde de chrome; par M. G. BAUGÉ.

Dans une note insérée aux *Comptes rendus* (t. **122**, p. 474), nous avons indiqué la préparation et les propriétés d'une combinaison cristallisée de carbonate chromeux et de carbonate d'ammonium. Nous décrirons aujourd'hui le composé résultant de l'union du carbonate chromeux et du carbonate de sodium.

Préparation. — Si sur de l'acétate chromeux bien lavé et encore humide, on fait agir une solution de carbonate de sodium dans l'eau bouillie, on observe que l'acétate entre immédiatement en solution et qu'il ne tarde pas à se précipiter un corps rouge brun. On opère cette précipitation dans un courant d'acide carbonique bien privé d'oxygène (1).

L'appareil dont nous nous sommes servi consiste en un flacon à tubulure latérale maintenu renversé. Dans ce flacon constamment traversé d'acide carbonique dépouillé d'oxygène, on fait arriver une certaine quantité de suspension d'acétate chromeux. Après dépôt du sel, on décante l'eau surnageante au moyen d'un tube glissant à frottement doux dans le bouchon qui ferme le goulot du flacon, puis on introduit sur l'acétate une solution tiède de carbonate de sodium, préparée avec de l'eau bouillie. Par agitation l'acétate se dissout et le sel double se dépose plus ou moins rapidement suivant la concentration de la solution sodique. La concentration qui nous a donné les meileurs résultats est celle obtenue en dissolvant 400 gr. de carbonate sodique à 10 molécules d'eau dans une quantité d'eau suffisante pour faire un litre de liqueur. Quand le sel s'est bien rassemblé, on décante l'eau-mère du carbonate double, et on le lave avec de l'eau bouillie, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acétate de sodium. On continue alors les lavages en remplaçant l'eau bouillie par de l'alcool à 98°, jusqu'à ce que cet alcool sorte de l'appareil au même titre. On ajoute alors sur le produit encore de l'alcool à 98°, mais saturé d'acide carbonique et on fait passer le tout en agitant dans un tube de fort diamètre plein d'acide carbonique, et muni à une de ses extrémités d'un disque percé pour filtration. Ce tube est mis en communication avec une trompe à vide; il est ainsi facile d'essorer le corps dans un courant d'acide carbonique. Quand le sel n'abandonne plus

(1) Cet acide carbonique est privé d'oxygène par son passage dans plusieurs barboteurs contenant du chlorure chromeux en solution concentrée.

d'alcool, on débouche rapidement le tube qui le contient et on fait tomber le produit dans un seau de verre où arrive constamment de l'acide carbonique. Dès que le composé commence à s'effleurir, on introduit dans le seau de petits tubes fermés à une extrémité, on y fait passer le sel double et on scelle à la lampe.

On peut aussi préparer ce corps en remplaçant le carbonate neutre de sodium par du bicarbonate. Dans ce cas, la matière mousse beaucoup, la moitié de l'acide carbonique se dégageant au moment de la réaction; il est donc nécessaire d'employer un appareil de plus grande dimension. Cependant la mousse peut être évitée en grande partie, si on fait arriver doucement sur le sel humide, une solution tiède et saturée de bicarbonate de sodium; le liquide pénètre alors peu à peu la masse et le dégagement d'acide carbonique se fait plus régulièrement.

Propriétés. — Le carbonate chromeux sodique forme deux hydrates, l'un renfermant 10 molécules d'eau, l'autre 1 molécule.

Sel à 10 molécules d'eau.

Ce sel, préparé comme ci-dessus, est une poudre rouge brun; au microscope il se présente sous la forme de losanges tabulaires tantôt isolés, tantôt groupés à la manière des feuillets d'un livre. Il est efflorescent.

C'est un réducteur énergique. Il décompose l'eau un peu avant 100° avec dégagement d'hydrogène, en donnant un composé intéressant qui fera l'objet d'une communication ultérieure.

Placé dans le vide, il perd de l'eau à la température ordinaire; à 100° il donne le sel à 1 molécule d'eau. Il est soluble dans l'eau froide. Cette solubilité très grande au moment de sa préparation, diminue avec le temps, par suite, croyons-nous, de polymérisation.

Si on essaye en effet, de dissoudre du sel préparé depuis quelque temps, on n'obtient qu'une liqueur colorée en jaune pâle, alors que les solutions obtenues au moment de sa préparation sont brun presque noir. Ces solutions abandonnées à elles-mêmes, à l'abri de l'oxygène, ne tardent pas à se décolorer en déposant peu à peu le sel qu'elles contiennent.

Le carbonate de sodium diminue aussi la solubilité de ce corps et peut même l'annihiler complètement s'il est ajouté en quantité suffisante. Il convient donc dans la préparation de ce composé d'employer un excès de la solution de carbonate afin d'avoir le rendement maximum. Les eaux-mères très foncées, quand on n'emploie que la quantité de sel sodique nécessaire à la réaction

deviennent dans ce cas tout à fait incolores, puis se colorent graduellement à mesure de l'élimination dans les eaux de lavage de l'excès de sel sodique, le sel double entrant alors de plus en plus en solution.

Exposé dans l'air sec, il s'effleurit rapidement, puis se transforme en sesquioxyde hydraté et carbonate de sodium.

Dans l'air humide, il s'oxyde de suite avec un notable dégagement de chaleur. A la température ordinaire, le chlore le transforme en sesquioxyde avec départ d'acide carbonique. L'hydrogène et l'hydrogène sulfuré sont à froid sans action sur lui. Chauffé dans un courant de ces gaz, il se transforme à 100° en sel à 1 molécule d'eau.

Enfin les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent en donnant des solutions bleues.

Sel à 1 molécule d'eau.

Préparation. — A froid, dans un courant de gaz inerte, bien sec, le sel rouge perd 9 molécules d'eau. L'opération est rapide, si on opère à 100° ; on place dans un tube en V le sel à 10 molécules d'eau et on maintient l'appareil dans un vase contenant de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau. On laisse refroidir dans le courant gazeux, et on termine la dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, jusqu'à poids constant.

Propriétés. — Ce composé est une poudre jaune dont les propriétés sont voisines de celles du sel brun. Chauffé dans le vide ou dans un courant d'hydrogène, il possède la propriété de changer de couleur : il devient brun, puis reprend sa couleur jaune par le refroidissement. Ce phénomène se poursuit jusque vers 300° où le sel se décompose en sesquioxyde vert et carbonate de sodium.

Chauffé à l'air en couche mince, il s'oxyde complètement en fournissant du chromate de sodium.

L'eau bouillie froide le transforme peu à peu en sel à 10 molécules d'eau.

Comme le sel brun, il décompose l'eau à 100°.

Assez stable, en présence de l'air sec, il s'oxyde rapidement dans l'air humide avec formation de sesquioxyde bleu et mise en liberté du carbonate de sodium.

Chauffé dans un courant de chlore, il fournit du chlorure de chromyle.

Vers 240° l'hydrogène sulfuré l'attaque avec formation du sul-

fure en poudre rouge à aspect cristallin, signalé par M. Moissan (1).

Enfin les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent en donnant des solutions bleues.

Analyse. — Le carbonate double, calciné dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique, nous a fourni l'eau, l'acide carbonique et du chromate de sodium.

Le chrome a été dosé dans ce chromate à l'état de sesquioxyde, après précipitation par l'azotate mercureux.

Dans les liqueurs filtrées, débarrassées du mercure par l'hydrogène sulfuré nous avons déterminé le sodium à l'état de sulfate.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Sel brun.

	I.	II.	Calculé.
CO^2	21.98	22.31	22.11
Cr	13.14	12.9C	13.06
Na	11.80	12.01	11.55
H^2O	45.04	44.97	45.22

Sel jaune.

	I.	II.	Calculé.
CO^2	37.34	37.61	37.28
Cr	22.16	22.01	22.03
Na	19.67	19.32	19.49
H^2O	7.86	7.48	7.62

En résumé le carbonate chromeux forme avec le carbonate sodique un sel double susceptible de deux états d'hydratation auxquels l'analyse assigne les formules :

(1) $CO^3CrCO^3Na^210H^2O$,

(2) $CO^3CrCO^3Na^2H^2O$.

Dans une communication ultérieure nous décrirons le composé du carbonate chromeux et du carbonate potassique.

(Travail fait au laboratoire des hautes études de M. Moissan, à l'École supérieure de pharmacie.)

N° 24. — Sur la décomposition du chloroforme, du bromoforme et du chloral par la potasse aqueuse; par M. A. DESGREZ.

On sait, depuis Dumas, que la potasse alcoolique transforme le chloroforme en chlorure et formiate de potassium :

$$CHCl^3 + 4KOH = 3KCl + CHO^2K + 2H^2O.$$

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. 90, p. 817.

M. Prunier a montré, plus récemment, qu'à une température inférieure à 30°, il se forme encore des traces de formiate, mais surtout de l'oxychlorure de carbone et un peu d'hydrogène.

M. Bouchard m'ayant chargé d'étudier les gaz qu'il avait vus se produire quand on met en contact de la levûre de bière, de l'eau chloroformée et de la lessive de potasse, m'a ainsi fourni l'occasion de montrer que le chloroforme se décompose, par la potasse aqueuse, à froid en donnant, comme produit principal, non plus de l'acide formique, mais les générateurs de ce corps, l'oxyde de carbone et l'eau. Le gaz produit dans l'expérience de M. Bouchard est uniquement composé d'oxyde de carbone, mélangé d'une trace de vapeurs de chloroforme entraînées mécaniquement. La levûre de bière est étrangère à sa formation. Elle l'active seulement, sans doute, en jouant le rôle de corps poreux. Les copeaux de sapin, le chlorure de calcium, le bioxyde de manganèse, un courant de gaz inerte agissent d'une façon analogue. La réaction se fait donc aux dépens du chloroforme et de la potasse. Comme le formiate est stable, en liqueur alcaline, on ne peut admettre sa formation préalable suivie d'une deshydratation. Il en résulte qu'il n'entre plus 3 mol. d'alcali en réaction mais une ou deux seulement :

$$CHCl^3 + 2KOH = 2KCl + H^2O + CO + HCl,$$

$$CHCl^3 + KOH = KCl + 2HCl + CO.$$

Tel est le mode principal de décompositon du chloroforme, quand on met en présence 10 gr. de ce corps avec 400 gr. d'eau, tenant en dissolution 50 gr. de potasse. L'oxyde de carbone a été caractérisé par sa flamme bleue, sa combinaison avec le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, le réactif de M. Berthelot (azotate d'argent ammoniacal) et, enfin, l'analyse eudiométrique. Dix volumes de ce gaz se combinent avec 5 vol. d'oxygène en donnant 10 vol. d'acide carbonique. La production de formiate et de carbonate de potassium, aux dépens d'oxychlorure de carbone d'abord formé, n'est qu'accessoire.

La lumière solaire active, l'obscurité ralentit la décomposition du chloroforme. Une chaleur modérée l'accélère comme la lumière, sans doute en augmentant la solubilité du chloroforme. La potasse mise en contact avec ce corps, sans l'intermédiaire de l'eau, ne donne aucun dégagement gazeux.

Le méthyl et le phénylchloroforme ne donnent pas cette réaction. Il en est de même du chlorure de méthylène et du tétrachlo-

rure de carbone. Le bromoforme se décompose comme le chloroforme, mais plus lentement, en raison de sa moindre solubilité. L'iodoforme, insoluble dans l'eau, n'est pas décomposé.

Le chloral, comme on devait s'y attendre, donne la même réaction que le chloroforme, mais plus rapidement. La chaleur dégagée dans la première phase de sa destruction, en formiate et chloroforme, rend plus active l'action de la potasse sur le chloroforme, d'abord formé.

Les carbonates et bicarbonates alcalins ne provoquent pas de décomposition analogue. L'ammoniaque est, de même, sans action à froid. M. André a montré qu'elle peut, comme l'eau seule, du reste, décomposer le chloroforme avec production d'oxyde de carbone, sous l'influence de la chaleur, en tubes scellés, à 200-225°

On sait que la recherche toxicologique du chloroforme se fait soit en recueillant, dans une solution d'azotate d'argent, le chlore et l'acide chlorhydrique provenant de sa décomposition par la chaleur, soit en provoquant la formation d'une carbylamine. Ces deux réactions ne sont nullement caractéristiques. D'autres composés chlorés volatils donnent la première ; l'iodoforme donne facilement la seconde. La production de 90^{cc} d'oxyde de carbone, à froid, en solution alcaline étendue, aux dépens du chloroforme, m'a permis de reconnaître 1^{cc} de ce corps dissous dans 400 gr. d'eau. La toxicologie pourra donc mettre à profit la réaction que je signale.

N° 25. — Préparation du carbure de sodium et de l'acétylène monosodé ; par M. Camille MATIGNON.

Lors de ses études classiques sur l'acétylène (1), M. Berthelot en opérant dans une cloche courbe, soumit les métaux alcalins à l'action de ce gaz. Il établit qu'il y a réaction et que la réaction est différente suivant qu'on opère à une douce chaleur ou bien au rouge sombre. L'analyse des gaz de la cloche lui permit d'affirmer que les réactions principales étaient les suivantes :

$$C^2H^2 + Na = C^2NaH + H.$$

$$C^2H^2 + Na^2 = C^2Na^2 + H^2.$$

Récemment M. de Forcrand (2) a appliqué l'action du sodium sur l'acétylène pour préparer le carbure de sodium afin d'en déterminer la chaleur de formation. Le produit qu'il obtient est une

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, t. 9, p. 402.
(2) *Comptes rendus*, t. 120, p. 1215.

matière noirâtre constituée par un mélange de 62 0/0 de carbure de sodium avec 37 0/0 de charbon.

M. Moissan (1) en chauffant au four électrique des mélanges de charbon et de carbonates alcalins, a obtenu des mélanges noirs avec excès de carbone, dégageant une petite quantité de gaz acétylène au contact de l'eau.

Je me suis proposé de préparer les dérivés sodés de l'acétylène à l'état pur avec l'idée d'en faire les matières premières pour la synthèse de certaines substances organiques.

Préparation de l'acétylène monosodé. — Un appareil producteur d'acétylène, constitué simplement par un flacon rempli de carbure de calcium et muni d'un tube à robinet et entonnoir contenant de l'eau, est suivi de tubes et colonnes chargés de la purification et de la dessiccation du gaz. L'acétylène traverse d'abord une solution de potasse, un tube en U rempli de soude solide et une longue colonne d'anhydride phosphorique; par l'intermédiaire d'un caoutchouc, il se rend au centre d'un ballon renfermant le sodium, de là dans un premier flacon vide, puis dans un grand flacon contenant un peu de glycérine, des tubes le conduisent alors dans une cheminée d'appel.

Le ballon est maintenu à la surface d'un bain d'huile dont on élève progressivement la température ; dès que le sodium commence à fondre, on agite le ballon en le sortant du bain; la réaction se produit alors régulièrement, quelles que soient la vitesse du courant gazeux et, par conséquent, la rapidité de l'attaque, il suffit que l'agitation soit un peu énergique. On plonge de temps en temps le fond du ballon dans le bain d'huile pour lui conserver sa température. Quand le thermomètre atteint 180°, on maintient le bain à cette température pendant qu'on poursuit l'agitation.

Le sodium se pulvérise peu à peu et la réaction est terminée quand la poudre est devenue blanche et bien homogène. Avec une bonne agitation, quelques heures suffisent pour la transformation intégrale du sodium. Quand on ne craint pas dans le produit la présence d'un peu de sodium, il peut être avantageux d'arrêter la réaction beaucoup plus tôt, car les dernières traces de métal, disséminées dans la poudre d'acétylure sont beaucoup plus lentes à se transformer.

Au début, quand la réaction est très vive, il pourrait y avoir absorption à l'intérieur du ballon, car la réaction se fait avec diminution de volume de moitié ; le grand flacon laveur contenant un

(1) *Comptes rendus*, t. 118, p. 686.

peu de glycérine indique alors une diminution de pression qu'on peut faire cesser aussitôt en agissant sur le robinet à eau de l'appareil à acétylène.

On n'a pas à craindre une absorption de glycérine dans le ballon à réaction, ce dernier étant séparé du flacon à glycérine par un flacon vide. J'ajouterai que le ballon est réuni aux appareils qui le précèdent et le suivent par des bouts de caoutchouc; il peut être ainsi agité sans nuire à la stabilité de ces appareils.

Préparation du carbure de sodium. — Le dispositif employé est le même, mais la préparation est plus courte. On porte rapidement la température du bain à 220°, puis on maintient cette température entre 220-230° le carbure monosodé qui a commencé à se former avant 200° se décompose ensuite en présence du sodium non encore attaqué :

$$C^2HNa + Na = C^2Na^2 + H$$

ou sous l'influence seule de la chaleur

$$2C^2NaH = C^2Na^2 + C^2H^2.$$

Le produit blanc final est constitué uniquement par du carbure de sodium C^2Na^2.

Le dispositif indiqué permet de préparer quelques centaines de grammes de carbure dans l'espace de deux heures.

Il est d'ailleurs facile de concevoir des appareils à agitation mécanique utilisables pour la préparation en grand de ces produits.

Ces deux modes de préparation s'expliquent par l'étude approfondie de l'action du sodium sur l'acétylène, étude exposée dans la note suivante.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale, à l'Institut de Lille.)

N° 26. — Action du sodium sur l'acétylène; par M. Camille MATIGNON.

Les méthodes de préparation du carbure de sodium et de l'acétylène monosodé exposées dans la note précédente reposent sur les faits suivants :

I. — Entre sa température de fusion et celle de 190°, le sodium décompose l'acétylène avec formation d'acétylène monosodé

$$C^2H^2 + Na^2 = C^2NaH + H.$$

Voici les résultats d'une expérience prise au hasard parmi un grand nombre d'autres analyses :

1° 8 gr. de sodium contenus dans un ballon sont chauffés dans les conditions spéciales indiquées plus loin, au milieu du gaz acétylène maintenu à une température ne dépassant pas 190°. Le poids du ballon reste constant quand l'augmentation atteint 8gr,5. L'augmentation calculée pour la formation du composé C^2NaH est de 8gr,7 ;

2° La matière est décomposée soigneusement par l'eau et la solution soumise à un dosage alcalimétrique donne, trouvé : Na, 47.97 — calculé pour C^2NaH : Na, 47.91. Il importe de ne projeter la substance dans l'eau que par portions très petites, sinon il se produit une réaction explosive avec mise en liberté de charbon ;

3° 0gr,0628 de C^2NaH sont décomposés par une petite quantité d'eau placée dans une éprouvette au-dessus du mercure. Ils donnent 28cc,6 d'un gaz entièrement absorbable par le protochlorure de cuivre ammoniacal. La quantité d'acétylène calculée est de 29cc,2;

4° La substance est soumise à une combustion dans un courant d'oxygène pour doser son carbone et son hydrogène. La nacelle renfermant la substance est recouverte d'une couche d'un mélange de chromate de plomb et de bichromate de potasse pour mettre tout l'anhydride carbonique en liberté. L'analyse donne : trouvé, C, 49,21 ; H, 2.9 — calculé pour C^2NaH, C, 50.0 ; H, 2.08. L'excès d'hydrogène provient du mélange des chromates insuffisamment desséché.

II. — Au-dessus de 210°, les deux atomes d'hydrogène sont tous deux substitués. On obtient alors le carbure de sodium

$$C^2H^2 + Na^2 = C^2Na^2 + H^2.$$

1° 5gr,2 de sodium chauffés jusqu'à 250° n'augmentent plus de poids dans l'acétylène quand la variation atteint 2gr,5. Augmentation calculée pour la transformation en C^2Na^2 2gr,7 ;

2° Le sodium est dosé par la méthode alcalimétrique ; j'ai trouvé : Na, 64.2 — calculé pour C^2Na^2, Na, 65.7. Le carbure de sodium est encore plus exposé que l'acétylène monosodé à produire des réactions explosives en se décomposant par l'eau. Ces réactions explosives mettent du charbon en liberté ;

3° 0gr,1943 de carbure décomposés par l'eau ont fourni 61cc,90 de gaz acétylène à 0° et 760 mm. La quantité calculée est 61cc,76. Le protochlorure de cuivre ammoniacal absorbe entièrement le

gaz provenant de la réaction ; il ne reste qu'une bulle gazeuse à peine visible ;

4° Un dosage de carbone et d'hydrogène a donné les valeurs suivantes : trouvé, C, 33.7 ; H, 0.4 — calculé, C, 34.28 ; H, 0.0.

III. — A partir de 210-220°, l'acétylène monosodé se décompose en acétylène et carbure de sodium

$$2C^2HNa = C^2H^2 + C^2Na^2.$$

De l'acétylène monosodé préparé entre 180 et 185° a été analysé, puis chauffé pendant trois heures dans un courant d'hydrogène à une température progressivement croissante jusqu'à 230° :

1° Le ballon éprouve une diminution de poids correspondant à la décomposition indiquée par l'équation précédente. 16gr,1 d'acétylène monosodé ont diminué de 4gr,1 quand la quantité calculée était de 4gr,3 ;

2° Le composé final a bien la composition de l'acétylène disodé. L'analyse donne : Na, 63.2 — calculé pour C^2Na^2, Na, 65.7.

Il importe pour réaliser cette décomposition de chauffer progressivement la masse, car même en agitant énergiquement, il se produit une réaction explosive avec mise en liberté de charbon. Cette réaction explosive s'est produite dans plusieurs expériences.

IV. — Dans les mêmes conditions de température, 210-220°, le sodium transforme l'acétylène monosodé en acétylène disodé :

$$C^2HNa + Na = C^2Na^2 + H.$$

Du sodium est transformé en acétylure, puis additionné de la quantité de sodium nécessaire pour opérer la décomposition précédente ; on chauffe ensuite jusqu'à 230° dans un courant d'hydrogène sec. A la fin de la réaction, la matière d'abord grise par suite de la présence du sodium, devient homogène et prend une belle teinte blanche.

1° On a dosé le sodium par voie humide. L'analyse donne : trouvé, Na, 64.2 — calculé, 65.71 ;

2° Il n'existe plus qu'une trace de sodium dans le produit final, comme le montre l'étude des gaz recueillis dans la décomposition par l'eau. 0gr,0388 donnent 12cc,52 de gaz (0° et 760 mm.) qui laissent un résidu en hydrogène de 0cc,20 après absorption par le protochlorure. Le poids précédent de carbure pur donnerait 12cc,37 d'acétylène.

V. — Toutes les réactions précédentes effectuées quantitativement, avec production de substances pures très blanches, ne peuvent être ainsi réalisées que si l'on opère dans des conditions

bien déterminées. Par exemple, on n'obtient jamais qu'une masse charbonneuse quand on fait passer l'acétylène à température convenable sur du sodium placé dans une nacelle. Il importe de renouveler constamment la surface du sodium libre dans l'atmosphère d'acétylène, non pas pour multiplier les points d'attaque, mais surtout pour les varier, dans le but de soustraire les parcelles formées à l'action de la chaleur dégagée par la continuation de la réaction dans leur voisinage ; sans cette précaution, la chaleur décompose partiellement le produit avec mise en liberté de charbon, au fur et à mesure de sa formation. L'idée précédente m'a conduit à agiter le sodium dans l'atmosphère d'acétylène et j'ai pu ainsi obtenir des produits purs.

VI. — L'acétylène n'agit point à 300° sur l'amalgame de sodium à 2 0/0.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale, à l'Institut de Lille.)

N° 27. — Etude sur l'essence de menthe poivrée indigène; par M. Eugène CHARABOT.

Je n'ai trouvé, dans la littérature chimique, aucune donnée analytique bien précise sur l'essence de menthe française. Dans le but de combler cette lacune, j'ai mesuré les constantes physiques de quelques produits purs et dosé les éthers composés du menthol, le menthol libre et la menthone dans ces produits.

J'ai, en outre, déterminé les acides combinés avec le menthol.

Après saponification de l'essence de menthe au moyen de la quantité théorique de potasse alcoolique et addition d'eau, j'ai décanté l'huile qui surnageait et enlevé les dernières traces d'essence en faisant passer la solution aqueuse à travers un filtre mouillé.

L'alcool a été chassé par distillation, la liqueur, concentrée, les acides organiques, déplacés par l'acide sulfurique dilué et entraînés par un courant de vapeur d'eau. Cette dernière opération a été effectuée en adaptant, au ballon, un appareil à distillation fractionnée, de façon à obtenir la totalité des acides en présence d'une faible quantité d'eau condensée.

Il s'est formé, au-dessus de l'eau recueillie, une petite couche huileuse que j'ai séparée. Le produit ainsi obtenu répandait l'odeur désagréable de l'acide valérianique. Le sel de sodium de cet acide, purifié par plusieurs cristallisations, a été transformé en sel d'argent. Le dosage de l'argent a donné des nombres concordant avec ceux qu'exige la théorie pour le valérianate.

La solution aqueuse des acides volatils a été saturée incomplètement, puis soumise à un nouvel entraînement au moyen de la vapeur d'eau. J'ai pu séparer, après plusieurs cristallisations, un sel de sodium que j'ai transformé ensuite, par précipitation fractionnée, en sel d'argent. Celui-ci se présente sous forme de belles aiguilles donnant, à l'analyse, des nombres concordant avec la formule $C^2H^3O^2Ag$.

L'essence de menthe française renferme donc, comme les essences anglaise et américaine, les éthers acétique et valérianique du menthol.

Le dosage des éthers a été effectué par saponification au moyen d'une solution alcoolique demi-normale de potasse et titrage de l'excès d'alcali.

Pour la détermination du menthol total, j'ai suivi la méthode préconisée par MM. Power et Kléber, consistant à chauffer, avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, l'huile qui provient du dosage précédent et à évaluer ensuite l'éther acétique du menthol dans le produit acétylé lavé et séché.

La menthone a été transformée en menthol par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool, le menthol a été dosé sur le produit ainsi traité, l'excès du nombre trouvé sur celui obtenu primitivement correspond à la menthone existant dans l'essence.

Voici les résultats obtenus :

	I. ESSENCE récoltée en 1895.	II. ESSENCE récoltée en 1896.	III. La même rectifiée.	IV. ESSENCE récoltée en 1896.
Densité à 18°	0,921	0,918	0,918	0,918
Pouvoir rotatoire à 18° ($l = 100^{mm}$).	— 6° 38′	— 5° 54′	— 7° 06′	— 6° 40′
Éthers	9.5 %	10.0 %	9.8 %	7.1 %
Menthol libre	39.4	35.7	37.8	38.7
Menthol total	46.0	43.7	45.5	44.3
Menthone	9.0	8.8	9.6	8.9

MM. Power et Kléber ont obtenu, avec les essences exotiques, les nombres suivants :

TABLEAU

	MENTHE du Japon.	MENTHE d'Amérique.	MENTHE anglaise.
Densité à 18°	0,895-0,905	0,910-0,920	0,900-910
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$)	— 26 à — 37°	— 25 à — 33°	— 22 à — 31°
Éthers	3-7 %	4-15 %	4-8 %
Menthol total	60-77 %	45-60 %	58-67 %
Menthone	»	12-3 %	(1)

(1) M. Umney a trouvé 9-12 0/0 de menthone dans l'essence de menthe anglaise.

La différence entre l'essence française et les produits exotiques réside, comme on le voit, dans les constantes physiques et notamment dans le pouvoir rotatoire.

Modification de l'inflorescence de la menthe poivrée (en collaboration avec M. Ebray). — Les fabricants d'huiles essentielles et les agriculteurs du sud-est de la France appellent « menthe basiliquée » une espèce de menthe poivrée présentant la curieuse particularité de porter, à côté de tiges normales, d'autres tiges terminées, non pas par des fleurs, mais par des espèces de grappes semblables aux sommités fleuries du basilic après la chute des pétales. Ce phénomène s'observe fréquemment dans les champs de menthe poivrée du midi de la France.

Par l'examen microscopique, nous avons constaté la présence d'une huile brune dans la partie modifiée, tandis que la tige ordinaire laisse suinter une essence incolore.

Le même pied porte fréquemment, à la fois, plusieurs branches normales et plusieurs branches « basiliquées ».

En faisant une section au point où prend naissance la partie transformée, on observe au microscope une piqûre d'insecte. On constate aussi l'atrophie des fonctions de la plante sous l'influence du parasitisme : les sommités modifiées ne fleurissent pas, elles semblent porter des graines, mais, on n'y rencontre, en réalité, que des groupements de feuilles.

La cause qui modifie l'inflorescence de la menthe poivrée étant déterminée, il était intéressant d'examiner l'huile essentielle élaborée par les tiges dites « basiliquées ».

Nous avons distillé séparément un petit lot de plantes provenant d'un champ dévasté par la maladie signalée. L'huile essentielle que nous avons ainsi obtenue était douée d'une odeur très commune. Elle déviait vers la droite le plan de polarisation de la lumière, tandis que l'essence extraite de plantes normales est lévogyre.

L'analyse de ce produit nous a donné les résultats suivants :

DENSITÉ A 18°.	POUVOIR ROTATOIRE $l = 100^{mm}$.	ÉTHERS.	MENTHOL TOTAL.	MENTHONE.
0,924	+7°	8.2 %	41 %	3 %

L'essence n° 4, étudiée dans ce qui précède, provenait de plantes saines cultivées dans un champ voisin de celui qui nous a fourni notre échantillon d'essence dite « basiliquée ».

Nous avons fractionné les deux produits sous pression normale et étudié, comparativement, les pouvoirs rotatoires des diverses fractions correspondantes :

	ESSENCE NORMALE.			ESSENCE BASILIQUÉE.		
I. Avant 195°	6.5 %	déviant de	— 5°30′	4.0 %	déviant de	+ 7°
II. 195-200°	11.6	—	— 4	8.5	—	+10,10′
III. 200-205°	8.4	—	— 1,36	17.3	—	+15,30
IV. 205-208°	7.9	...	+ 2,10	10.6	--	+19,40
V. 208-215°	37.2	—	+ 1,38	37.4	—	+12,34
VI. 215-222°	12.5	—	+ 0,34	6.9	—	+ 4
VII. Résidu	13.0	—	—13,42	13,8	—	—14

Nous remarquons que les pouvoirs rotatoires des fractions correspondantes varient dans le même sens.

En résumé, l'inflorescence de la menthe poivrée est susceptible d'être modifiée sous l'influence d'une piqûre d'insecte ; l'essence élaborée est alors dextrogyre, sa densité est plus élevée, ses teneurs en menthol et en menthone plus faibles que dans le cas d'une essence normale.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Friedel, à la Faculté des sciences.)

N° 28. — Contribution à l'étude des dérivés sulfonés du camphre ; par M. A. REYCHLER.

M. Cazeneuve (1) a décrit dans ce *Bulletin* une série de substances obtenues par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le camphre monochloré. Les corps en question résultent d'une alté-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. 3, p. 678 ; t. 4, p. 715 ; t. 5, p. 651.

ration profonde de la matière première. Ils sont exempts de chlore et constituent en général des dérivés d'un noyau en C^9.

D'après MM. Marsh et Cousins (1) on chauffe au bain-marie pendant une douzaine d'heures une solution chloroformique d'α-chlorcamphre (1 mol.) et de chlorhydrine sulfurique (2 mol.). On obtient ainsi un acide $C^{10}H^{14}ClOSO^3H$. Le β-chlorcamphre ainsi que les camphres monobromés peuvent servir de point de départ à la formation de substances analogues. Ces acides, qui sont incristalisables, et dont on n'a établi la formule que par l'analyse de quelques sels, paraissent être de véritables produits de sulfonation.

Enfin MM. Kipping et Pope (2) ont attaqué le camphre par l'acide sulfurique fumant ou par la chlorhydrine sulfurique (3). Partant de la masse brune ainsi obtenue ils ont préparé successivement un sel de sodium brut et un chlorure d'acide brut. Ce dernier, purifié par des cristallisations fractionnées dans l'éther de pétrole et dans la ligroïne, s'est laissé transformer partiellement en un chlorure cristallin $C^{10}H^{15}OSO^2Cl$ fusible vers 138°, correspondant à un acide fusible à 56-58°. Cet acide paraît n'avoir pas été analysé.

Quant à l'action de l'acide sulfurique proprement dit (H^2SO^4), elle est vraiment mal connue. Vers 100° elle est assez énergique et donne entre autres produits de la camphrephorone. A basse température l'attaque est au contraire très faible, ainsi que le démontre l'essai suivant. Ayant mêlé à froid 45 gr. de camphre et 90 gr. d'acide sulfurique j'ai obtenu au bout de quelque temps une masse homogène, sirupeuse, de couleur orangée. Après quelques jours de contact, j'ai versé le tout dans de l'eau et récupéré 44 gr. de camphre non attaqué.

Si, au lieu d'employer le camphre tel quel, on commence par le dissoudre dans de l'acide acétique, la réaction avec l'acide sulfurique devient plus vive. Mais cette réaction ne donne lieu *à la formation directe d'un acide camphresulfonique cristallisé* que si le dissolvant employé est de *l'anhydride acétique.*

Voici les détails d'une opération.

A deux molécules d'anhydride acétique j'ajoute assez lentement une molécule d'acide sulfurique pur (66°B.). La réaction est très

(1) *Chem. Soc.*, 1891, p. 966.

(2) *Ibid.*, t. 63, p. 573.

(3) L'acide fumant ne peut renfermer plus de 15 0/0 d'anhydride et son action sur le camphre ne peut durer que 20 secondes, sinon la réaction ne se laisse plus maîtriser et conduit à la carbonisation de la substance organique.

exothermique, et nécessite l'emploi d'un mélange réfrigérant. Elle fournit un liquide épais, à peine coloré en jaune vineux, constituant un anhydride mixte acéto-sulfurique, sur lequel l'attention a déjà été attirée par M. Franchimont (1). A ce liquide on ajoute ensuite une molécule de camphre à l'état grossièrement pulvérisé, et on agite le mélange jusqu'à ce qu'il soit devenu parfaitement homogène (2).

Ce mélange, d'abord très épais, devient assez rapidement beaucoup plus fluide. La *cristallisation d'un acide camphresulfonique* ne commence toutefois qu'après plusieurs heures, et se poursuit très lentement. Le rendement maximum, environ 50 0/0 de la quantité théorique, ne se trouve réalisé qu'après une couple de semaines; mais deux ou trois jours suffisent pour atteindre les 40 0/0 (152 gr. de camphre donnant environ 90 gr. de l'acide cristallin).

Pour purifier les cristaux il suffit de les essorer, par filtration à la pompe, et de les laver à l'éther. Séchés rapidement sur une assiette poreuse, ils représentent immédiatement de l'acide camphresulfonique pur.

La liqueur mère, versée dans beaucoup d'eau, dépose la plus grande partie du camphre non attaqué, et fournit une solution aqueuse, d'où l'on peut extraire un *acide camphresulfonique amorphe*. A cet effet on commence par écarter l'acide sulfurique libre en ajoutant à la solution bouillante une quantité suffisante de carbonate barytique. On filtre, et par une addition prudente d'acide sulfurique étendu, on précipite exactement l'excès de baryte ajouté. Après une dernière filtration, on concentre jusqu'à consistance sirupeuse, et, en réajoutant au besoin de l'eau, on continue l'évaporation jusqu'à ce que le résidu ne sente presque plus l'acide acétique. Il reste alors un acide sirupeux, qui paraît répondre lui aussi à la formule $C^{10}H^{15}OSO^3H$.

Voyons maintenant quelles sont les propriétés des substances ainsi préparées.

I. **L'acide cristallin** $C^{10}H^{15}OSO^3H$. — Obtenu tout d'abord sous la forme de grosses lames, il se laisse aisément recristalliser dans l'acide acétique et forme alors de beaux prismes biréfringents.

Il est très soluble dans l'eau, à laquelle il communique un arrière goût légèrement sucré. Il est peu soluble dans l'acide acétique

(1) *Comptes rendus*, t. 92, p. 1054.

(2) Les trois substances peuvent être mélangées dans un ordre quelconque. Pour éviter la coloration de la masse, il est essentiel d'opérer à basse température (en deçà de 20°, ou mieux encore de 0 à 10°).

froid, presque pas dans l'éther. — Il est extrêmement sensible à l'état hygrométrique de l'air, et se liquéfie ou se dessèche suivant le degré d'humidité de l'atmosphère.

Chauffé en tube capillaire il subit généralement une contraction vers 120°. Mais ce changement d'aspect ne correspond qu'au départ de l'humidité adhérente. L'acide sec reste incolore et inaltéré jusque vers 190°. Il se décompose avec boursouflement et fond en une masse brune à 193°.

Lorsqu'on décompose vers 200° une quantité un peu considérable de substance, on perçoit nettement une odeur de carvacrol.

La composition quantitative de l'acide se trouve établie par les résultats analytiques suivants, lesquels ont été fournis par un échantillon lavé à l'éther, séché rapidement à l'air libre, et conservé pendant 18 heures dans un exsiccateur à acide sulfurique :

Humidité (dégagée à 125° dans un courant d'air sec)........	3.00 %
Soufre (déflagration avec le mélange de carbonate et de nitrate)	13.34
Hydrogène (combustion sur chromate de plomb)............	7.02
Carbone (combustion sur chromate de plomb)..............	50.43

Il résulte de là que la substance sèche renferme 0/0 : 51,99 de carbone, 6,90 d'hydrogène, 13,75 de soufre et 27,36 d'oxygène (la théorie veut 15,72, 6,92, 13,80 et 27,59).

Le titrage acidimétrique et la détermination cryoscopique du poids moléculaire confirment la formule admise.

En solution aqueuse, la substance est dextrogyre. Pour une solution à 10 0/0, j'ai trouvé $[\alpha]_D = +21°$.

La solution aqueuse de notre acide ne donne aucun trouble par le chlorure de baryum. Une ébullition de quelques instants avec un excès de potasse, ou même avec de l'acide nitrique, ne rend pas le soufre plus facile à découvrir. Cet élément se trouve donc très solidement fixé, et la nature sulfonée de l'acide ne fait pas le moindre doute.

Parmi les dérivés salins de l'acide, je n'ai préparé que les suivants :

1° Le *sel d'ammonium* forme de petits prismes brillants. Il est très soluble dans l'eau, à laquelle il communique une saveur fraîche et un arrière-goût sucré.

L'analyse de ce sel indique 0/0 : 5,58 d'azote et 12,95 de soufre (la théorie veut 5,62 et 12,85) ;

2° Le *sel de baryum :* croûtes cristallines, solubles dans l'eau ;

3° Le *sel neutre de quinine* est très soluble dans l'eau et développe une magnifique fluorescence bleue. Par l'évaporation rapide

du dissolvant, il se dessèche en un résidu gommeux. A la suite d'une évaporation modérée, il cristallise lentement en petits prismes;

4° Le *sel basique de quinine* est beaucoup moins soluble que le précédent, mais reste volontiers en solution sursaturée. Il est fusible sous l'eau bouillante. D'une solution convenablement concentrée, il cristallise en longues aiguilles.

J'ai étudié en outre une série de dérivés immédiats.

a) Le chlorure de camphresulfonyle $C^{10}H^{15}OSO^2Cl$. — Pour préparer ce corps, on met en présence des quantités équimoléculaires d'acide camphresulfonique et de perchlorure de phosphore. Le mélange se liquéfie assez rapidement et manifeste un échauffement spontané qu'il est avantageux de combattre. Après quelques heures de repos, on verse le tout dans beaucoup d'eau froide. On obtient ainsi une matière solide insoluble, qu'il suffit de triturer avec de l'eau et de laver soigneusement pour avoir un produit presque pur. Pour achever la purification, on dissout le produit grumeleux dans de l'éther, on dessèche la solution par du chlorure de calcium, on la filtre et on l'évapore. On obtient alors de splendides cristaux biréfringents qui, suivant la rapidité de l'évaporation, constituent de larges lames ou de volumineuses trémies. Rendement presque quantitatif.

La substance fond sans décomposition à 67-68°. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther de pétrole, aisément dans l'éther. — L'eau l'attaque très lentement à froid, un peu plus rapidement à chaud.

Le dosage du chlore a donné 14,04 0/0 (en théorie 14,17 0/0).

b) L'amide camphresulfonique $C^{10}H^{15}OSO^2AzH^2$. — L'amide s'obtient avec la plus grande facilité, par l'action d'un excès d'ammoniaque concentrée sur le chlorure acide. La réaction est exothermique et demande parfois à être modérée, soit par refroidissement, soit par une addition ultérieure d'ammoniaque ou d'eau. Elle donne naissance à un produit insoluble qu'il suffit de laver à l'eau et de faire cristalliser dans l'alcool, pour le transformer en amide pure.

Mais ici une difficulté se présente. Quoique l'acide et le chlorure acide soient des substances bien caractérisées et se présentent constamment avec les mêmes propriétés extérieures, le même point de fusion, etc., l'amide revêt deux formes nettement distinctes.

Les premiers cristaux déposés d'une solution alcoolique bouillante sont des lamelles fusibles à 220°. La liqueur mère dépose, après concentration, de petits prismes fusibles à 125-126°, et ceux-ci continuent à se reproduire à mesure que l'on poursuit l'évaporation du dissolvant.

Pour citer un exemple, je dirai que 26 gr. de chlorure acide ont fourni environ 8gr5 de chaque espèce de cristaux.

Les deux substances donnent à l'analyse (calcination sur chaux sodée) des chiffres à peu près identiques. La première renferme 5.90 et la deuxième 6,06 0/0 d'azote (teneur théorique, 6,00 0/0). L'interprétation de ce cas d'isomérie paraît devoir offrir des difficultés et appelle des études ultérieures.

c) L'anilide camphresulfonique $C^{10}H^{15}OSO^2AzHC^6H^5$. — Des poids égaux de chlorure acide et d'aniline bien sèche ont été chauffés pendant une couple d'heures au bain-marie. La masse a été ensuite triturée avec de l'eau acidulée. Le résidu insoluble, lavé à grande eau et séché sur assiette, a été recristallisé dans l'alcool et a fourni de volumineux prismes biréfringents, fusibles à 119°.

L'anilide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. — 12 gr. de chlorure acide ont fourni 10gr,5 de beaux cristaux, parfaitement homogènes.

d) L'éther phénylique $C^{10}H^{15}OSO^3C^6H^5$. — Obtenu par l'action du chlorure de camphresulfonyle sur une solution alcoolique de phénate de sodium; ce corps se présente sous la forme d'une huile épaisse, insoluble dans l'eau et douée d'une odeur faiblement phénolique.

e) L'oxime $C^{10}H^{13}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup SO^3H}{\diagdown AzOH}$. — Pour préparer cette substance, j'ai eu recours à la méthode générale de Beckmann. J'ai mêlé à la température ordinaire 16gr,6 d'acide camphresulfonique, une centaine de centimètres cubes d'alcool et des solutions aqueuses concentrées de 10 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 20 gr. de soude caustique. Après une douzaine d'heures de repos, le mélange a été chauffé pendant une heure au bain-marie. Neutralisé ensuite par de l'acide chlorhydrique étendu, il n'a pas tardé à se prendre en un enchevêtrement de fines aiguilles cristallines. Les eaux-mères ont fourni, après concentration, une deuxième et une troisième cristallisation. Ce produit brut n'était pas constitué par l'oxime libre, mais plutôt par son sel de sodium mêlé de chlorure alcalin.

Pour obtenir l'oxime elle-même, j'ai dissous les cristaux asciculaires dans de l'alcool absolu et de cette solution j'ai précipité le sodium par une addition (non excessive) d'acide chlorhydrique concentré. J'ai écarté ensuite l'alcool par évaporation spontanée dans un courant d'air et obtenu des cristaux compacts d'oxime impure, incomplètement solubles dans l'alcool absolu.

Par une recristallisatiou lente dans de l'alcool absolu, le produit a formé de magnifiques prismes, atteignant la longueur d'un centimètre.

L'oxime pure est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mieux dans l'alcool bouillant. Elle se décompose à 177-178° en laissant une masse fondue faiblement brunie. — A l'analyse, la substance a accusé 0/0 : 5,60 d'azote et 12,42 de soufre (la théorie demande 5,66 et 12,95).

Comme point de départ pour une nouvelle série campholénique, cette oxime sulfonée promet d'être une matière première intéressante.

f) La phénylhydrazone $C^{10}H^{15}<{SO^3H \atop Az\text{-}AzHC^6H^5}$. — J'ai préparé cette substance en chauffant au bain-marie, pendant une quinzaine de minutes, un mélange de 12 gr. d'acide camphresulfonique et de 11 gr. de phénylhydrazine, en présence d'une petite quantité d'alcool. J'ai obtenu ainsi une masse fluide jaunâtre, que j'ai dissoute dans environ 200 centimètres cubes d'eau fortement alcoolisée. L'addition de 10 à 11 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré a déterminé une formation rapide et abondante de petites lames cristallines brillantes. — Dans le but d'augmenter le rendement, tout en assurant la dissolution du chlorhydrate de phénylhydrazine, j'ai ajouté au mélange une quantité d'eau assez considérable (300 cc.), et laissé le tout au repos pendant quelques heures. Il a suffi ensuite d'une filtration à la pompe, suivie de nombreux lavages, pour obtenir une substance absolument pure. Le rendement est à peu près quantitatif.

Une recristallisation par dissolution à chaud dans un mélange d'eau et d'alcool n'a pas donné de bons résultats. Ce traitement occasionne une perte de substance et le produit recristallisé paraît moins blanc et moins pur.

La phénylhydrazone camphresulfonique est insoluble dans l'eau, très soluble dans une solution aqueuse de potasse caustique. Elle fond, en se décomposant, à 235°. A froid, elle ne réduit que lentement la liqueur de Fehling. A chaud, cette réduction est énergique et rapide.

La substance (non recristallisée) renferme 0/0 : 8,67 d'azote et 9,86 de soufre (la théorie exige 8,69 et 9,94).

g) Une substance $C^{10}H^{15}<{SO^2AzH.AzHC^6H^5 \atop Az.AzHC^6H^5}$. — HCl semble résulter de l'action de la phénylhydrazine (2 ou 3 mol.) sur le chlorure de camphresulfonyle. La réaction a été essayée en solution

éthérée et a fourni un abondant précipité cristallin. Ce précipité a été lavé à l'éther et recristallisé dans l'alcool. La substance s'est présentée alors en fines aiguilles fusibles, avec décomposition, à 149-151°. Elle est insoluble dans l'eau froide et se décompose avec effervescence dans une solution chaude de potasse caustique. Elle réduit rapidement la liqueur de Fehling froide.

Trois essais ont fourni des produits en apparence identiques. Les données analytiques ne s'accordent cependant que d'une manière approximative avec la formule détaillée ci-dessus. J'ai trouvé 0/0 : 5,21 de chlore et 11,88 d'azote (la théorie voudrait 7,9 et 12,5). J'ai eu probablement entre les mains un mélange de deux ou plusieurs corps différents.

II. **L'acide amorphe**, produit secondaire de la sulfonation du camphre, se forme en moindre abondance que son homonyme cristallisé. — Il n'est guère purifiable et se présente sous la forme d'une masse sirupeuse jaunâtre, extrêmement soluble dans l'eau.

1° Le *sel barytique* s'obtient en saturant par du carbonate de baryum une solution bouillante de l'acide. La solution filtrée donne, par évaporation et dessiccation, un sel amorphe, jaunâtre, pulvérisable.

Le sel analysé avait été préparé avec un carbonate de baryum mal lavé et renfermait une certaine proportion de sel de sodium. Voici les résultats analytiques, 0/0 : 18,85 de baryum, 1,4 de sodium et 10,57 de soufre (la théorie voudrait 22,80 de baryum et 10,68 de soufre). Comme 1,4 de sodium remplacent 3,73 de baryum, l'analyse confirme suffisamment la formule attribuée à l'acide.

2° Le *sel d'ammonium*, préparé par double échange entre le sel barytique et le carbonate d'ammonium, est très soluble dans l'eau. Desséché, il constitue une masse amorphe, semblable à une gomme. Longtemps conservé en exsiccateur, il montre parfois un commencement de cristallisation.

3° Pour préparer le *chlorure d'acide*, j'ai mêlé 45 gr. de sel barytique avec 33 gr. de perchlorure de phosphore et une certaine quantité de trichlorure destiné à assurer les contacts. Le lendemain j'ai trouvé la masse convenablement fluidifiée. L'ayant versée dans une grande quantité d'eau, j'ai obtenu une huile insoluble que j'ai essayé de purifier par des lavages a l'eau froide, puis à l'eau tiède, et même à l'eau alcalinisée. Malgré ces nombreux lavages, accompagnés d'une perte considérable de matière, la substance retenait énergiquement une certaine quantité de chlorures phosphorés.

M'étant décidé enfin à recueillir le produit tel quel et à l'analyser, je lui ai trouvé 19,9 0/0 de chlore, ce qui constitue un notable excès sur les 14,17 0/0 attendus;

4° Un essai de préparation d'une *phénylhydrazone*, au moyen du sel barytique, a donné un résultat négatif. L'acide sirupeux paraît donc ne plus renfermer le groupement cétonique du camphre (?).

Conclusion. — Dans ces quelques pages nous avons décrit le seul moyen vraiment pratique de réaliser la sulfonation du camphre. Nous avons spécialement étudié l'acide camphresulfonique cristallisé et présenté quelques-uns de ses dérivés les plus importants. Cet acide renferme encore le groupement -CO- caractéristique. — Par son oxime il pourra probablement donner naissance à un acide campholénique sulfoné. — Oxydé par le permanganate, il servira peut-être de point de départ à de nouvelles recherches sur la constitution du camphre. Sous l'influence des agents réducteurs, il pourra donner d'intéressants thiodérivés (1).

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Recherches sur la décomposition des combinaisons halogénées organiques sous l'influence de l'ébullition prolongée; A. VANDEVELDE [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. **34**, p. 894-920]. — D'une longue série de chiffres que donne l'auteur, il ressort que les benzines monochlorée et monobromée ne se décomposent pas par ébullition; le chlorure de benzyle au contraire se décompose rapidement.

Les éthers chloracétiques (chloracétates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, d'isobutyle) se décomposent d'une façon sensiblement constante pendant la durée de l'ébullition, et la quantité d'acide chlorhydrique dégagé est approximativement constante.

Pour les éthers bromés, la décomposition va en s'accentuant de jour en jour. On a pu isoler des traces d'un acide (succinique ?)

M. DELACRE.

Sur les salicylates doubles de métal et d'antipyrine; C. SCHUYTEN [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. **34**, p. 933-948]. — Voir le recueil.

(1) Un de mes amis demande à se réserver cette dernière partie du travail.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 JANVIER 1898.

Présidence de M. Riban.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. le Président remercie la Société de l'honneur qu'elle lui a fait en l'élevant à la présidence; il fera tous ses efforts pour se montrer digne de la confiance que la Société vient de lui accorder et pour conduire à bien ses intérêts; il espère que les membres voudront bien comme par le passé se faire remarquer par leur assiduité et qu'ils apporteront à nos séances de nombreuses et intéressantes communications propres à en maintenir tout l'éclat.

M. le Président annonce la perte que vient de faire la Société en la personne de M. Charles-E. Colby, professeur de chimie organique à l'Universita Columbia, à New-York.

Sont nommés membres résidents :

M. Richaud, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry (Seine);
M. Ferré, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain;
M. Loiseau, préparateur à l'École de pharmacie;
M. Alboui, pharmacien, 8, rue Favart.

Sont nommés membres non résidents :

M. Dudley (Charles-B.), chimiste à la The Pensylvania Railroad Company, New-York;
M. Moreau, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon;
M. Besson, professeur adjoint à l'Université de Caen, 5, impasse Cauvigny;

M. Vittener, 114, rue de Créqui, à Lyon;
M. Morel (Albert), 15, rue Chazières (Croix Rousse), à Lyon.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Fosse, au laboratoire de M. Friedel (Sorbonne), présenté par MM. Friedel et Béhal;

M. Kling (André), 12, rue Perdonnet, présenté par MM. Riban et de Clermont;

M. Durieu (Joseph), rue de l'Hay, à Arceuil, présenté par MM. Riban et de Clermont;

M. Mooser (Werner), 50, rue des Bernardins, à Paris, présenté par MM. de Clermont et Leteur;

M. Bencker (Camille), 129, rue Martre, à Clichy (Seine), présenté par MM. Leteur et de Clermont.

Est proposé pour être membre non résident :

M. Berthier (Albert), 31, rue de Jussieu, à Rouen, présenté par MM. L. Virolleaud et Béhal.

La Société a reçu deux plis cachetés : l'un de M. Muttelet, à la date du 17 janvier 1898; l'autre de M. R. Fosse, à la date du 28 janvier 1898.

La Société a reçu :

Trois fascicules (avril, mai et juin 1897) du *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg;*

The Scientific Alliance, of New-York;

Deux volumes de la *Petite Encyclopédie pratique de chimie industrielle : le Sel et Histoire de l'industrie chimique;*

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, publiées sous la direction de M. Auguste Fernbach;

Le trente-troisième fascicule du deuxième supplément du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de M. A. Wurtz;

Le dix-septième fascicule du *Dictionnaire de chimie industrielle*, de MM. Villon et Guichard;

Une série de notes des *Proceedings of the american Academy of Arts and Sciences*;

On procède aux élections complémentaires.

M. Meunier est nommé membre du Conseil pour un an;

MM. Haller et Sabatier sont nommés membres du Conseil non résidents.

M. le Président présente une brochure dont M. Tanret fait hommage à la Société; elle est intitulée : *Inauguration du monument élevé à Pasteur dans la ville de Melun* et contient un discours fait par M. Tanret au nom de la Société chimique.

MM. Wyrouboff et H. Verneuil exposent leur procédé de séparation du thorium et du cérium.

M. C. Marie étudie l'action des chlorures d'acides gras ou aromatiques sur l'acide hypophosphoreux et les hypophosphites. Il a obtenu ainsi un oxyde de phosphore jaune insoluble dans les solvants usuels, contenant 90 0/0 environ de phosphore.

1 gramme d'acide hypophosphoreux, à l'état de sel de Na ou même d'aniline, donne le même rendement, 1^gr^25 en produit. Cette réaction semble être quantitative, l'auteur s'en réserve l'étude.

M. Delépine a cherché à déterminer le poids moléculaire du chloral-ammoniaque par la cryoscopie : il a trouvé CCl^3-CHO. AzH^3 dans l'acide acétique, mais le benzène et le bromure d'éthylène conduisent sensiblement à une valeur double, ce qui peut s'expliquer, soit en admettant une influence perturbatrice due à la présence d'un OH alcoolique, soit à une condensation moléculaire persistant dans ces deux derniers solvants.

M. Auger a obtenu, en préparant l'acide formique anhydre au moyen du formiate de plomb et de l'hydrogène sulfuré, un produit cristallisé fusible à 216° qu'il a identifié avec la trithioformaldéhyde. Il a d'ailleurs constaté que dans la distillation sèche du formiate de plomb il se forme des quantités notables de formaldéhyde. L'action de l'hydrogène sulfuré sur ce composé explique facilement la formation de trithiométhanal.

M. Riban présente un mémoire de M. Kling, *Sur l'action du chlorure de titane sur quelques composés organiques.*

M. Boudouard a envoyé deux notes faites en collaboration avec M. P. Schutzenberger, *Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazités.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 29. — Sur certains échanges moléculaires entre sels solubles pouvant donner d'autres sels solubles à l'état de pureté. Conditions nécessaires. Applications; par **M. E. ROCA.**

On a deux métaux MM_1 et deux acides AA_1 pouvant donner quatre sels solubles dans l'eau. MA, M_1A_1, MA_1, M_1A. Si l'on mélange, molécule à molécule, deux de ces sels MA et M_1A_1, par exemple, il se produit en général une double décomposition partielle, et l'on se trouve en présence, non plus de deux sels primitifs, mais bien de quatre sels, de sorte que le mélange

$$\left\{\begin{matrix} MA \\ M_1A_1 \end{matrix}\right\} + x\,Aq \quad \text{donne} \quad \left\{\begin{matrix} (1-m)MA \\ (1-m)M_1A_1 \\ mM_1A \\ mMA_1 \end{matrix}\right\} + x\,Aq.$$

Système primitif. Système de transition.

La fraction m est généralement fonction de la dilution et de l'état thermique; si donc, en faisant varier *convenablement* ces deux éléments, *on constate que m tend vers l'unité*, le mélange

$$\left\{\begin{matrix} (1-m)MA \\ (1-m)M_1A_1 \\ mM_1A \\ mMA_1 \end{matrix}\right\} \quad \text{tend vers} \quad \left\{\begin{matrix} M_1A \\ MA_1 \end{matrix}\right\}$$

Système de transition. Système final.

et, à la limite, pour $m = 1$, la double décomposition sera complète; on aura réalisé la réaction de prime abord paradoxale :

$$MA + M_1A_1 = M_1A + MA_1.$$

Pour la mettre en évidence, il suffira de pouvoir séparer les sels du système limite $M_1A + MA_1$, et l'on peut dire :

Pour que la double décomposition soit complète et définitive, il est nécessaire et suffisant :

1° Que le coefficient m, défini ci-dessus, tende vers l'unité et l'atteigne à la limite ;

2° Qu'on puisse séparer les nouveaux sels obtenus en mélange. C'est précisément cette séparation qui est délicate. Certaines opérations industrielles la réalisent néanmoins; entre autres, la fabrication du nitrate de potasse par simple échange entre le nitrate de soude et le chlorure de potassium, la fabrication du chlorate de potasse par l'action du chlorate de chaux sur le chlorure de potassium, etc., etc.; l'un des sels, peu soluble, cristallise dans la solution de son congénère, on l'enlève par pêchage, et un raffinage ultérieur donnera à l'état de pureté le sel que l'on voulait obtenir. Mais, si l'un des sels se dissout notablement, s'il se produit des cristallisations simultanées, des entraînements mécaniques, ce mode d'opérer donne toujours une séparation incomplète des sels impurs.

Nous nous sommes efforcé de tourner ces difficultés dans un cas spécial qui nous intéressait particulièrement au point de vue des explosifs; il s'agissait d'obtenir le nitrate d'ammoniaque *pur* par l'action réciproque du sulfate d'ammoniaque sur le nitrate de soude. Voici les faits :

Si l'on évapore graduellement une solution très concentrée, renfermant le sulfate et le nitrate, molécule à molécule;

1° Il se forme d'abord un précipité de sulfate de soude anhydre;

2° Ce précipité augmentant avec la concentration *m*, paraît donc tendre vers l'unité;

3° Il ne se forme plus sensiblement de précipité quand les 3/4 environ du sulfate théorique se sont déposés;

4° Après décantation du liquide, très riche en nitrate d'ammoniaque, tous les sels paraissent cristalliser ensemble.

Il y a donc une limite de dilution où, quel que soit l'état thermique, la solution de nitrate d'ammoniaque dissout une partie du sulfate de soude ou des sels primitifs non décomposés, et cette circonstance s'oppose à la préparation du nitrate pur par élimination méthodique du sulfate. Ces faits ont été signalés depuis longtemps.

Mais nous avons pensé que si l'on concentrait à siccité, sans se préoccuper d'éliminer le sulfate, la réaction serait probablement totale à la limite, et qu'il suffirait de redissoudre alors l'un des sels formés dans un liquide convenable pour la mettre en évidence. L'expérience a justifié cette hypothèse. Nous avons desséché complètement la masse et l'avons épuisée par une quantité limitée d'alcool du commerce très concentré (95-96°); malgré l'eau contenue dans cet alcool, le sulfate de soude est resté pour ainsi dire *totalement* insoluble, tandis que le nitrate dissous cristallisait en beaux

rubans d'aspect soyeux et très purs. Grâce à l'emploi de l'alcool comme dissolvant, nous avons réalisé d'une façon complète la réaction :

$$2(NaAzO^3) + Am^2SO^4 = 2(Am.AzO^3) + Na^2SO^4.$$

Ce procédé paraît susceptible de généralisation ; il est probable qu'on arriverait, en opérant d'une manière analogue et grâce à des dissolvants convenables, à obtenir, par double décomposition, de curieuses séparations de sels solubles, notamment avec les sels minéraux ou organiques des métaux alcalins. Et cette simple note n'a d'autre objet que d'attirer l'attention des chimistes sur ces recherches qui me paraissent intéressantes.

N° 30. — Sur une réaction des aldéhydes et des acétones ; par MM. LUMIÈRE frères et SEYEWETZ.

Nous avons montré que dans les développateurs alcalins, c'est-à-dire les développateurs à fonction polyphénolique qui, pour révéler l'image latente photographique exigent la présence d'un alcali carbonaté ou caustique, on pouvait avantageusement substituer à l'alcali, des aldéhydes ou des acétones en présence des sulfites alcalins (1).

Ayant analysé la réaction, nous avons prouvé qu'il y avait libération d'alcali par suite de la présence simultanée du phénol de l'aldéhyde ou de l'acétone et du sulfite, ces deux derniers corps tendant à former une combinaison bisulfitique (2). L'équation de cette réaction serait donc la suivante avec l'hydroquinone et la diméthylcétone, par exemple.

$$2\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CO\right) + 2Na^2SO^3 + C^6H^4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = 2\left(NaHSO^3 + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CO\right) + C^6H^4<\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$$

Acétone. — Sulfite de soude. — Hydroquinone. — Combinaison bisulfitique. — Phénate alcalin.

Nous basant sur cette réaction particulière aux aldéhydes et aux acétones et sur la grande sensibilité qu'elle paraissait présenter, nous avons cherché à utiliser cette propriété, de développer l'image latente pour caractériser la fonction aldéhyde ou cétonique.

(1) *Bull. de la Soc. française de photographie*, novembre 1896, novembre et décembre 1897.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 1164.

Dans ce but, nous avons pris un révélateur à l'acide pyrogallique normal ne contenant pas d'alcali et ayant la composition suivante :

Eau	1000gr
Sulfite de soude anhydre	50
Acide pyrogallique	10

Si, dans cette solution, on plonge une plaque photographique au gélatino bromure, impressionnée par une exposition normale, on ne verra apparaître une trace d'image qu'après un temps très long mais variable avec l'alcalinité plus ou moins grande du sulfite, la sensibilité de la plaque et même la température du liquide.

Si on prend comme témoin le temps nécessaire pour obtenir l'apparition d'une image avec la solution précédente et qu'on ajoute successivement au liquide les diverses solutions d'aldéhydes ou d'acétones, toutes celles de ces dernières qui diminueront notablement la durée d'apparition de l'image pourront être considérées comme provoquant le développement.

Les expériences ont été faites dans tous les cas avec 50 cc. de liquide pyrogallique additionné de 1 gr. de chaque aldéhyde ou acétone dissoute dans 25 cc. d'eau ou dans ce même volume d'alcool, lorsque le composé était insoluble dans l'eau.

Des plaques exposées dans des conditions identiques ont été développées dans ces solutions en comparant le temps nécessaire pour voir apparaître l'image à celui qu'il faut pour obtenir une trace de développement avec le même liquide non additionné d'aldéhyde ou d'acétone. Dans le cas où la solution renfermait de l'alcool, une quantité correspondante de ce réactif était ajoutée dans le liquide témoin.

Il résulte de nos essais que la réaction ne peut être observée d'une façon absolument générale. Dans la série aromatique, particulièrement, nous avons trouvé un assez grand nombre d'exceptions. Elles sont dues sans doute à ce que ces composés ne se combinent que difficilement au bisulfite ou parce que leur solubilité dans l'eau alcoolique est très faible, l'eau étant indispensable au développement. Enfin, il est possible que certains d'entre eux aient une action particulière sur l'image latente et empêchent le développement. Dans la série grasse, *les aldéhydes ou cétones à fonction simple, des carbures saturés ou non, tels que* le *méthanal*, l'*éthanal*, le *propanal*, les *butanals*, les *pentanals*, le *propénal*, la *propanone*, la *butanone*, agissent à des doses relativement faibles lorsqu'on les introduit dans le réactif pyrogallique, et produisent, à des degrés différents, un développement rapide.

Par contre, nous n'avons pas obtenu d'action sensible *avec la paraldéhyde; les dérivés de substitution chlorés des aldéhydes*, comme le *chloral* qui, en solution aqueuse, sont considérés comme n'ayant plus la fonction aldéhydique.

Avec des corps possédant une fonction aldéhyde ou cétone et *une ou plusieurs fonctions alcools*, tels que l'*aldol*, le *glucose*, le *lévulose*.

Avec des corps renfermant deux fois la fonction cétonique, tels que l'*acétylacétone* (β dicétone).

De même avec les *acides cétoniques* comme l'*acide pyruvique*. Pourtant, si la fonction acide est éthérifiée, comme dans l'*éther acétylacétique*, le pouvoir développateur se manifeste.

La réaction est également négative avec les corps renfermant deux fonctions acides et plusieurs fonctions cétoniques comme l'*acide dioxytartrique*.

Dans la série aromatique, on a obtenu une action développatrice énergique seulement avec *les aldéhydes à fonction simple*, comme *les aldéhydes benzoïque, cinnamique* ou à fonction mixte lorsque l'autre fonction est neutre. Ainsi l'*aldéhyde paraoxybenzoïque* $C^6H^4<\begin{matrix}OH & (1)\\ COH & (4)\end{matrix}$ et la *vanilline* $C^6H^3\begin{cases}CHO\\ O-CH^3\\ OH\end{cases}$ n'ont pas d'action sensible sur le développement, tandis que l'aldéhyde anisique $C^6H^4<\begin{matrix}OCH^3 & (1)\\ COH & (4)\end{matrix}$ et le pipéronal $C^6H^3\begin{cases}CHO\\ O\\ O\end{cases}>CH^2$ ont une action marquée, bien qu'inférieure à celle des aldéhydes aromatiques non substituées.

Les mono ou polycétones aromatiques, à fonction simple ou mixte, telles que l'*acétophénone*, la *benzophénone*, le *benzile*, la *benzoïne*, les *quinones*, etc., n'agissent pas sensiblement sur les révélateurs alcalins.

Mode opératoire pour la caractérisation des aldéhydes ou des acétones.

On prépare une solution renfermant :

Eau	100^{cc}
Sulfite de soude anhydre	7^{gr}
Acide pyrogallique	1,5

ou bien :

Eau	100^{cc}
Sulfite de soude anhydre	20^{gr}
Hydroquinone	2

On place dans une cuvette photographique 50 cc. de la solution développatrice et on y ajoute 25 cc. d'une solution aqueuse ou alcoolique à 4 0/0 du composé soumis à l'expérience.

Dans une 2e cuvette, on place 50 cc. de la même solution développatrice, mais additionnée de 25 cc. d'eau ou d'alcool, suivant que le composé a été dissous dans l'eau ou l'alcool. C'est le liquide témoin. Les deux liquides étant à la même température, on introduit dans chaque solution l'une des parties d'une plaque photographique normalement posée et coupée en deux pour éviter toute cause d'erreur. On note la durée d'apparition de l'image dans les deux cas, et si elle est notablement inférieure avec la solution où on a introduit le corps soumis à l'expérience qu'avec la solution témoin, on peut en déduire la présence d'une aldéhyde ou d'une acétone.

Limites de sensibilité de la réaction. — Nous avons déterminé la limite de sensibilité de la réaction précédente avec le *méthanal*, l'*éthanal* et la *propanone* en opérant comparativement avec la même solution pyrogallique type, non additionnée de composé aldéhydique. Une plaque coupée en deux était développée en même temps, à la même température dans chaque solution. Nous avons trouvé qu'il est possible de cette façon de déceler assez facilement : 1/25000 de méthanal, 1/15000 d'éthanal, 1/2500 de propanone.

C'est à peu près pour les *aldéhydes* une sensibilité comparable à celle que donne la réaction de Schiff avec la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

En employant l'hydroquinone à la place de l'acide pyrogallique, la sensibilité est à peu près la même.

N° 31. — Application de la méthode de MM. Friedel et Crafts dans la préparation des acétones et aldéhydes aromatiques sous l'influence du vide. Réponse à M. Bouveault ; par **M. Albert VERLEY.**

Dans le numéro précédent du *Bulletin* (3e série, t. 17, p. 206), je conseillais une modification de la méthode de MM. Friedel et Crafts qui permet d'obtenir, par l'application du vide, des rendements plus élevés dans les synthèses faites à l'aide du chlorure d'aluminium.

Cette méthode m'a paru surtout présenter un intérêt assez grand dans la préparation des acétones aromatiques, et permet, comme je l'ai montré, de conduire aux aldéhydes correspondantes. J'ai

cité quelques faits qui, à mon avis, étaient suffisants pour donner du poids à mon affirmation.

Depuis, M. Bouveault (*Bull.*, 3e série, t. 17, p. 1020) a objecté qu'il ne considérait pas l'emploi du vide comme avantageux, et a affirmé qu'on peut obtenir les mêmes rendements en opérant d'une façon à peu près semblable, c'est-à-dire en mélangeant une molécule d'hydrocarbure, une molécule de chlorure d'aluminium, et introduisant ensuite par petites portions une molécule de chlorure acide, mais sans l'emploi du vide, la réaction se faisant spontanément à la température ordinaire.

Je dois dire que de mon côté je n'ai jamais pu obtenir de cette manière la décomposition totale du chlorure d'acétyle, à moins d'employer une bien plus grande proportion de chlorure d'aluminium.

Si, comme l'indique M. Bouveault, on chauffe à la fin de l'opération pour terminer la réaction, il se forme alors une masse assez grande de résines. Il est cependant incontestable qu'une certaine quantité du chlorure d'acétyle doit être entraînée par l'acide chlorhydrique dégagé avec plus de facilité lorsqu'on opère dans le vide que lorsqu'on opère à la pression ordinaire, et c'est ce qui fait que je n'ai pas eu des rendements très élevés en crésylméthylcétone, quoique je n'aie observé ni la formation de résines, ni la production d'acétylacétone.

Les expériences que j'ai citées dans mon mémoire ont été faites rapidement, dans le simple but de vérifier par l'expérience des faits qui me paraissaient évidents; mais depuis, en répétant la préparation de la crésylméthylcétone, en ayant soin de régler l'afflux du chlorure d'acétyle très lentement et en refroidissant le flacon suffisamment, j'ai obtenu un rendement qui a monté à 88 0/0, et je suis certain qu'en opérant sur de grandes masses, la réaction doit être plus régulière et plus complète encore.

D'ailleurs, si au lieu de se servir du chlorure d'acétyle on se sert des chlorures homologues, qui sont moins volatils, on arrive à des rendements presque théoriques.

Je citerai comme exemple la préparation de l'isobutyrylparacymène, dont j'ai obtenu 97 0/0 du rendement théorique.

L'isobutyrylparacymène bout à la température de 152° sous 20 mm. et 260-262° à la pression normale. Sa densité est 0,957 à 0°.

Cette méthode réussit plus facilement encore sur les éthers de phénols que sur les hydrocarbures, et dans ce cas on peut opérer à une température aussi basse qu'on le désire. L'acétylthymate de

méthyle, obtenu dans ces conditions avec un rendement presque théorique, est un corps qui bout à 155° sous 20 mm. et d'une odeur très faible, peu caractéristique.

Dans le cas du chlorure d'éthyloxylyle et du cymène, M. Bouveault fait observer que, n'ayant obtenu que 20 0/0 de rendement en éther glyoxylique, tandis qu'il a pu obtenir 50 0/0, la méthode que j'ai employée est moins avantageuse. Cela tient à ce que, sous l'action du vide, le cymylglyoxylate se dissocie plus rapidement qu'à la pression ordinaire par l'action du chlorure d'aluminium, et on ne peut prolonger la réaction sous peine de voir tout le produit transformé en éthylcymène, que l'on peut obtenir en rendements très élevés.

Je remercie M. Bouveault de m'avoir signalé un lapsus dans le point d'ébullition du cymylglyoxylate d'éthyle, qui bout en réalité à 186° sous 21 mm., et le point de 130-132°, qui a été transcrit par erreur, est celui de l'aldéhyde méthylisopropylbenzoïque correspondante, n'ayant subi qu'une seule distillation.

Plus loin, M. Bouveault, tout en reconnaissant que la méthode que j'ai indiquée dans le même numéro du *Bulletin* (t. **17**, p. 211), pour préparer les aldéhydes aromatiques avait l'avantage dans le cas du cymène, déclare qu'il la considère comme moins parfaite que la méthode générale qu'il a indiquée, parce que les acides glyoxyliques, et par suite les aldéhydes que j'obtiens, doivent être quelque peu bromés dans le noyau.

Je n'ai pas constaté ce fait, car, en effet, le brome se fixe beaucoup plus facilement sur le groupement méthyle de l'acétone que sur le noyau aromatique. Même en mettant un excès de brome, on obtiendrait, non pas la substitution dans le noyau, mais un dérivé dibromé de l'acétone, tel que celui que j'ai décrit (t. **17**, p. 208) et qui est caractéristique de la crésylméthylcétone. Cependant, en supposant que le cas puisse se produire, on peut l'éviter d'une manière complète en partant du chlorure d'acétyle chloré, au lieu du chlorure d'acétyle, et formant ensuite du premier coup l'acétone ω-chlorée qui, par oxydation, donne les mêmes résultats que l'acétone ω-bromée.

Dans le paragraphe suivant je cite une expérience qui permet d'obtenir des dérivés cétoniques en partant des éthers phénoliques à radicaux acides. M. Bouveault signale lui-même (*Bull.*, t. **3**, n° 22, p. 247) le fait qu'il n'a pu obtenir la réaction attendue par l'action du chlorure d'éthyloxalyle sur ces éthers. Il est probable qu'il n'a pu réussir davantage avec d'autres chlorures acides tels que le chlorure d'acétyle.

J'espère que ce résultat suffira à démontrer l'efficacité de l'emploi du vide, qui permet pour ainsi dire d'augmenter l'activité du chlorure d'aluminium dans des proportions telles que l'on peut obtenir des phénomènes de substitution, non seulement plus complets, mais même plus avancés que ceux que l'on a pu obtenir jusqu'à ce jour.

N° 32. — Action du chlorure d'acétyle sur l'acétate de phényle en présence du chlorure d'aluminium. Préparation du para-acétyl acétate de phényle ; par M. Albert VERLEY.

Dans 3 molécules environ d'acétate de phényle, on introduit 1 molécule de chlorure d'aluminium, en ayant soin de refroidir pour éviter tout échauffement. On fait le vide dans l'appareil, puis on introduit goutte à goutte 1 molécule de chlorure d'acétyle. La réaction doit se passer à la température de 20° environ, car elle est peu énergique.

Quand il n'y a plus de dégagement d'acide chlorhydrique, on précipite par l'eau et on sépare par distillation de l'acétate de phényle non attaqué une substance qui bout à la température de 160° sous 22 mm., et qui, mise à cristalliser dans l'alcool, se présente sous forme de cristaux d'une blancheur éclatante, ressemblant à l'acide benzoïque, et fondant à la température de 54°.

Ce corps correspond à la formule de l'éther acétique de la para-oxyacétophénone.

En effet, si on saponifie au bain-marie cette substance par la soude aqueuse, jusqu'à ce que la masse soit dissoute dans l'alcali et qu'on précipite ensuite par un acide, il se sépare une huile qui reste longtemps en surfusion, et qui finit par se prendre en une masse de cristaux ayant la forme de prismes parfaitement réguliers. Ces cristaux purifiés par cristallisation dans l'eau fondent à 110° (point indiqué 107°).

L'acétate fondant à 54° se transforme par oxydation avec l'acide nitrique étendu à l'ébullition en acide acétylparaoxybenzoïque fondant à 185°.

N° 33. — Sur la migration de l'atome d'iode dans la nitration des dérivés aromatiques (III); par M. Frédéric REVERDIN (en collaboration avec M. K. KACER).

Nous avons montré dans des communications antérieures (1), que lorsqu'on nitre le p.-iodanisol et le p.-iodphénétol, il y a migration

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 638; et 1897, t. 17, p. 114.

de l'atome d'iode de la position 4 qu'il occupe dans ces dérivés à la position 2.

Il nous a paru intéressant d'examiner comment se comportent à ce point de vue d'autres dérivés iodés, et nous avons commencé par étudier l'*action de l'acide nitrique sur l'o.- et sur le p.-iodotoluène.*

On ne connait qu'un seul dérivé mononitré de l'o-iodotoluène qui a été obtenu par Beilstein et Kuhlberg (2), en nitrant directement l'o.-iodotoluène au moyen de l'acide nitrique fumant; la constitution de ce dérivé, fusible à 103-104°, n'avait pas été déterminée jusqu'ici. Quant aux dérivés mononitrés du p.-iodotoluène, les deux isomères théoriquement possibles sont connus, mais ils ont été préparés tous deux par décomposition, au moyen de l'acide iodhydrique, du dérivé diazoïque de la nitrotoluidine correspondante, l'un, fusible à 60°,5-61°, a été décrit par Heynemann (3) et correspond à la formule de constitution

CH^3

AzO^2

I

l'autre, fusible à 55-56°, décrit par Beilstein et Kuhlberg *(loc. cit.)*, possède la constitution

CH^3

AzO

I

Il s'agissait donc pour nous de préparer de nouveau le dérivé mononitré de l'o.-iodotoluène et d'en déterminer la constitution, puis d'examiner le ou les produits qui prennent naissance par nitration du p.-iodotoluène.

Nitration de l'o-iodotoluène. — En introduisant peu à peu quantité égale d'acide nitrique du poids spécifique de 1,51 à la température ordinaire dans de l'o-iodotoluène, puis en abandonnant le mélange à lui-même jusqu'à ce que le liquide introduit dans l'eau se solidifie complètement par le refroidissement, on obtient comme produit principal de la réaction, le dérivé mononitré décrit par Beilstein et Kuhlberg. Ce composé, après avoir été purifié par cristallisation dans l'alcool, puis dans la ligroïne, se présente sous la

(2) *Liebig's Annalen*, t. 158, p. 317

(3) *Ibid.*

forme d'aiguilles microscopiques blanches, fusibles à 103°. Dans la supposition que le groupe nitro occupait dans ce dérivé l'une des positions 4 ou 5, nous avons d'abord cherché à le reproduire en partant de la nitrotoluidine, fusible à 107°, préparée d'après la méthode de Nölting et Collin (1), possédant la constitution

CH^3
AzH^2
AzO^2

Mais en décomposant le dérivé diazoïque de cette nitrotoluidine au moyen de l'iodure de potassium, nous avons obtenu, au lieu d'un dérivé iodonitré fusible à 103°, un nouveau dérivé fusible à 51° qui constitue le *p.-nitro-o-iodotoluène* et qui, cristallisé dans l'alcool, puis dans la ligroïne, se présente sous la forme de grosses tables, légèrement jaunâtres, plus facilement solubles dans ces véhicules que le dérivé fusible à 103°.

L'analyse a donné les résultats suivants; calculé pour $C^7H^6AzO^2I$: Az, 5,32 — trouvé Az, 5,39.

En opérant de même avec la nitrotoluidine fusible à 129°,5, préparée d'après la méthode de Beilstein et Kuhlberg (2) et possédant la constitution

CH^3
AzH^2
AzO^2

nous avons obtenu le *m.-nitro-o.-iodotoluène*, lequel fond à 103° et possède les mêmes caractères que le composé obtenu par nitration directe de l'o.-iodotoluène, d'où il résulte que le produit principal de la réaction de l'acide nitrique sur l'o.-iodotoluène est constitué par le dérivé

CH^3
I
AzO^2

Point de fusion 103°.

Nitration du p.-iodotoluène. — La nitration du p.-iodotoluène a été effectuée en introduisant ce dérivé réduit en poudre fine dans son poids d'acide nitrique du poids spécifique de 1,51 et laissant

(1) *Berichte*, 1884, t. 17, p. 265.
(2) *Liebig's Annalen*, t. 158, p. 345.

digérer pendant quelques heures à la température ordinaire. Le produit de la réaction, après avoir été coulé dans l'eau glacée, a été lavé avec une solution de carbonate de soude, puis lavé à l'eau et distillé avec la vapeur d'eau.

Il passe d'abord à la distillation un produit qui se solidifie rapidement et se dépose en cristaux blancs, mélangés avec une huile rouge brun ; les cristaux en question sont constitués par du *p.-nitrotoluène;* il distille ensuite, comme produit principal, une huile jaune qui passe très lentement à la distillation et qui se concrète par un refroidissement énergique en une masse cristalline jaune. Ce composé cristallise, après purification dans la ligroïne, en aiguilles légèrement jaunes, fusibles à 60°,5 et correspond au *p.-iodo-o.-nitro-toluène* décrit par Heynemann.

Nous avons, en outre, retiré du résidu de la distillation à la vapeur d'eau, une petite quantité d'une substance renfermant de l'iode et de l'azote et cristallisant dans la ligroïne en petits prismes jaune citron, fusibles à 112°.

Cette substance a donné à l'analyse la quantité d'azote que renfermerait un *diiodonitrotoluène* dont la formation n'a rien de surprenant, puisque, d'autre part, on retrouve dans le produit de la réaction du p.-nitrotoluène. Calculé pour $C^6H^2CH^3I^2AzO^2$: Az, 3,60 — trouvé Az, 3,67.

Il se forme encore dans l'action de l'acide nitrique sur le p.-iodotoluène des produits huileux sur la nature desquels nous ne sommes pas fixés, mais le produit principal de la réaction est le p.-iodo-o.-nitrotoluène. Quant aux produits secondaires, nous n'avons pas pu, à cause de la petite quantité que nous en avons obtenu, déterminer s'ils renfermaient un dérivé de l'o.-iodotoluène qui aurait dû se former, s'il y avait eu une migration de l'atome d'iode analogue à celle qu'on observe dans la nitration du p.-iodanisol et du p.-iodophénétol.

Malgré ces résultats négatifs, nous avons tenu à examiner comment se comportaient à la nitration des dérivés iodés appartenant à d'autres catégories de composés. Les recherches faites dans cette direction avec l'*o.-iodaniline*, la *p.-iodaniline* et le *p.-iodophénol*, nous ont montré que l'acide nitrique réagissait vivement sur ces substances avec élimination immédiate d'iode ; avec la *p.-iodacétanilide*, nous ne sommes pas parvenus, nous ignorons pour quelle cause, à obtenir le dérivé nitré, fusible à 122°, décrit par Michael et Norton (1).

(1) *Berichte*, 1878, t. 11, p. 109.

Nous avons enfin compris dans nos recherches les *éthers méthyliques des acides o- et p.-iodobenzoïques;* ces éthers nous ont fourni des *dérivés mononitrés* qui n'ont pas encore été décrits.

L'*éther méthylique de l'acide o.-iodonitrobenzoïque*

$$C^6H^3\begin{cases}COOCH^3 & (1)\\ I & (2)\\ AzO^2 & \end{cases}$$

a été obtenu en chauffant peu de temps, à feu nu, 1 partie d'éther avec 1 partie d'acide nitrique du poids spécifique de 1,51 jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs nitreuses. Le produit de la réaction, coulé dans l'eau glacée, renferme, en même temps que le dérivé mononitré, une certaine quantité d'acide o.-iodobenzoïque qu'on élimine par un lavage au carbonate de soude. La partie insoluble dans le carbonate, après avoir été lavée à l'eau, a été cristallisée plusieurs fois dans l'alcool méthylique, d'où le dérivé mononitré se sépare par le refroidissement sous la forme de longues aiguilles jaune pâle, fusibles à 123°, solubles dans la plupart des dissolvants organiques. Il cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en prismes jaune pâle et il a fourni à l'analyse le résultat suivant. Calculé pour $C^6H^3.COOCH^3.IAzO^2$: Az, 4,56 — trouvé : Az, 4,61.

L'*éther méthylique de l'acide p.-iodonitrobenzoïque*

$$C^6H^3\begin{cases}COOCH^3 & (1)\\ I & (4)\\ AzO^2 & \end{cases}$$

a été obtenu en ajoutant à la température ordinaire, à 1 partie de l'éther 2 parties d'acide nitrique du poids spécifique = 1,51, puis en coulant au bout de quelque temps sur la glace. Le produit de la nitration, traité comme le précédent, a fourni un *dérivé mononitré* cristallisant dans l'alcool méthylique ou dans un mélange de benzène et de ligroïne, en feuillets rhombiques jaunes, fusibles à 103°,5; calculé pour $C^6H^3.COOCH^3IAzO^2$: Az, 4,56 — trouvé : Az, 4,65.

Les différences dans les formes cristallines et dans les points de fusion des deux dérivés mononitrés que nous venons de décrire, montrent évidemment que dans la formation du dérivé nitré de l'éther de l'acide p.-iodobenzoïque, il n'y a pas eu de migration de l'atome d'iode, comme nous l'avions constaté précédemment dans la nitration du p.-iodanisol; ce curieux cas, ainsi que celui du p.-iodophénétol, qui lui est absolument analogue, reste donc isolé comme le

montrent les recherches que nous avons faites jusqu'à présent, recherches que nous nous proposons de continuer.

N° 34. — Action de l'aldéhyde éthylique sur la phénylhydrazine; par M. H. CAUSSE.

Dans un mémoire antérieur, traitant de l'action de l'aldéhyde éthylique sur la phénylhydrazine, nous avons décrit, sous le nom de triéthylidène-diphénylhydrazine, une combinaison résultant de l'union de trois molécules d'aldéhyde, avec deux molécules de phénylhydrazine et élimination de trois molécules d'eau (1), combinaison que l'on peut également envisager comme le produit de l'union d'une molécule de paraldéhyde et deux molécules de phénylhydrazine. Au moment où cette publication a paru, nous pensions que ce produit se formait uniquement dans ladite réaction, ce qui nous a valu une réplique de M. Fischer dans laquelle le savant chimiste déclare nos recherches inexactes (2).

En réalité, par suite du défaut d'un procédé régulier, nous avons été amenés, M. Fischer d'abord, nous ensuite, à décrire comme substances définies, des mélanges de plusieurs composés ayant des propriétés identiques et, pour composition, à peu près les mêmes pourcentages en carbone, hydrogène et azote.

Avant de répondre, nous avons repris nos recherches, perfectionnant les procédés déjà décrits et les dirigeant vers l'obtention de composés cristallisés. Dans ce qui suit, il ne sera fait mention que de celui qui donne les résultats les plus nets.

L'aldéhyde du commerce, additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique, est distillée et condensée dans un mélange réfrigérant; on pèse 25 grammes du distillatum, on ajoute 2 grammes d'acide phosphorique et 100 grammes d'eau distillée.

D'autre part, dans un litre de solution normale d'acide phosphorique tiède, on verse 30 grammes de phénylhydrazine, on laisse le tout en contact quelques jours, on filtre après addition de noir et on introduit la solution aldéhydique. Du mélange devenu laiteux, se déposent lentement des gouttelettes huileuses, denses et ambrées, cristallisant rapidement; lorsque le liquide est éclairci, le fond du vase se trouve occupé par un gâteau cristallisé baigné dans une huile peu colorée. On décante, on ferme le ballon que

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1897.
(2) *D. ch. G.*, 1897.

l'on retourne, le gâteau se trouve arrêté par le col, tandis que l'huile se réunit totalement à l'orifice.

La séparation étant effectuée, on reçoit la partie solide sur une plaque poreuse, on l'abandonne dans la cloche à potasse jusqu'à dessiccation complète, puis on lave à l'alcool, et finalement on fait cristalliser dans ce véhicule.

Ce traitement donne des cristaux incolores, fusibles à 99°, représentant l'hydrazone de l'éthanal $C^8H^{10}Az^2$.

Composition, trouvé : C, 71.4; H, 7.5; Az, 20.9 — théorie : C, 71.6 ; H, 7.4 ; Az, 20.8.

Détermination cryoscopique : trouvé, 138 ; théorie, 134.

L'essai à l'acide arsénique pratiqué sur 0gr,20 de cristaux, selon la méthode que nous avons récemment publiée (1), a donné, après élimination préalable de l'aldéhyde : volume d'iode N/10, 59-60cc = 0,1660 de phénylhydrazine, la théorie indique 0,1600.

L'huile qui contient le triéthylidène est introduite dans un flacon avec de la liqueur de Fehling, on laisse en contact quelques jours, puis on extrait à l'éther, la solution éthérée mise en digestion avec le carbonate de potassium, est évaporée, le résidu repris par l'alcool anhydre et refroidi au chlorure de méthyle, abandonne de petits cristaux que l'on purifie par un second traitement. On obtient ainsi une substance cristallisée, fusible à 109-110°, représentant une combinaison de trois molécules d'aldéhyde, avec deux molécules de phénylhydrazine et élimination de trois molécules d'eau, répondant à la formule $C^{18}H^{22}Az^4$, soit le composé que nous avons antérieurement appelé triéthylidène-diphénylhydrazine.

Composition, trouvé : C, 73.5; H, 7.6; Az, 19.6 — théorie : C, 73.4 ; H, 7.4 ; Az, 19.00.

Détermination cryoscopique : trouvé, 2.90 ; théorie, 294.

Essais à l'acide arsénique dans des conditions identiques aux précédentes, trouvé : volume d'iode N/10, 51,5-52cc = 0,140 de phénylhydrazine ; théorie 0,146.

Les faits que nous venons d'exposer peuvent être ainsi résumés.

L'action de l'éthanal sur la phénylhydrazine donne naissance à deux produits. L'un est représenté par l'hydrazone fusible à 99°. Il se forme en premier lieu, alors que la liqueur est peu acide ou neutre. Le second, le triéthylidènediphénylhydrazine, fusible à 109-110°, apparaît en second lieu, quand la liqueur s'est enrichie en acide phosphorique par suite de l'élimination d'une partie de la phénylhydrazine à l'état d'hydrazone. Dans ces conditions l'acide

(1) *Comptes rendus*, 1897.

agit comme agent de polymérisation. Il est facile de vérifier ce fait en opérant avec des liqueurs diversement chargées en acide phosphorique, et plus simplement de la manière suivante : On divise une dose d'aldéhyde en deux parties, dans l'une on ajoute de l'acide fluorhydrique, puis on les mélange avec un volume égal d'une solution de phosphate de phénylhydrazine; avec l'aldéhyde pure, on obtiendra un dépôt composé de deux tiers d'hydrazone et un tiers de triéthylidène, l'aldéhyde fluorée donne presque uniquement du triéthylidène.

N° 35. — Dosage de la phénylhydrazine (1); par M. H. CAUSSE.

Lorsque l'acide arsénique est mis en présence de la phénylhydrazine, celle-ci est oxydée, du gaz azote se dégage, il reste du phénol, et une quantité correpondante d'acide arsénique passe à l'état d'acide arsénieux. Cette réaction, souvent observée au cours de nos recherches sur les combinaisons aldéhydophénylhydraziniques, tout d'abord qualitative, devient quantitative si l'on oxyde la base, ou mieux, son chlorhydrate en milieu acétique.

L'équation de la réaction est dans ce cas

$$As^2O^5 + C^6H^8Az^2 = Az^2 + H^2O + C^6H^6O + As^2O^3.$$

Laissant de côté l'acide arsénique, pour ne nous occuper que de l'acide arsénieux, le seul élément dosé, nous traduirons la réaction par ce fait : 198 grammes d'As^2O^3 correspondent à 108 grammes de phénylhydrazine, ou une partie d'As^2O^3 à 0,5454 de $C^6H^8Az^2$.

L'acide arsénieux formé peut être dosé par deux méthodes : 1° on fait agir sur le chlorhydrate de phénylhydrazine un volume connu de solution d'acide arsénique titré avec l'urane; après la réaction, une nouvelle détermination donne la quantité de cet acide non réduit, par différence on obtient le poids d'As^2O^3 formé;

2° Dans les recherches présentes, nous avons principalement employé le titrage à l'iode, il repose sur la propriété que possède ce métalloïde de transformer intégralement, en présence du bicarbonate sodique, l'acide arsénieux en acide arsénique

$$As^2O^3 + 2I^2 + 2H^2O = 4HI + As^2O^5.$$

508 grammes d'iode correspondent ainsi à 198 grammes d'acide

(1) Une méthode de dosage de la phénylhydrazine a été donnée par Van Meyer. D'après cet auteur, la phénylhydrazine en présence d'un excès d'iode se dédoublerait selon l'équation $C^6H^8Az^2 + 2I^2 = 3HI + Az^2 + C^6H^5I$.

(*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 36.)

arsénieux, ou une partie d'iode à 0,3897 d'As^2O^3. On peut introduire ce facteur dans les calculs, mais il est plus simple de convertir en acide arsénieux. La solution d'iode dont nous ferons usage est décinormale : 1 cc. représente 0,0127 de ce métalloïde et, d'après les données précédentes, à 0,00495 d'As^2O^3.

Si donc V est le volume de liqueur iodique employé, la quantité de phénylhydrazine qui lui correspond, sera donnée par la relation

$$V \times 0,00495 \times 0,5454.$$

Les solutions nécessaires pour ce dosage sont :

1° Une solution d'acide arsénique.

On dissout à la chaleur du bain-marie 125 grammes de cet acide dans un mélange de 450 grammes d'eau et 150 grammes d'acide chlorhydrique concentré. Après dissolution et refroidissement, on filtre et on complète le volume d'un litre avec de l'acide acétique cristallisable ;

2° Une solution décinormale d'iode, dont 1 cc. 0,0127 I ;

3° Une solution de soude caustique ; on l'obtient en dissolvant 200 grammes de soude dans un litre d'eau, elle doit être exempte de sulfures ;

4° Une solution saturée à froid de bicarbonate sodique ;

5° De l'eau amidonnée récente et de la phtaléine du phénol.

Pratique de l'opération. — On pèse 0^{gr},20 de chlorhydrate de phénylhydrazine ou de la base libre, on les introduit dans un ballon de 500 cc., on ajoute 60 cc. de réactif arsénique et un fil de platine roulé en spirale. Le ballon étant relié à un réfrigérant à reflux, on chauffe modérément, pour provoquer et entretenir la réaction qui se manifeste par un dégagement de bulles gazeuses ; lorsque celui-ci a cessé, on porte à l'ébullition. Après 40 minutes de chauffe, la réaction pouvant être considérée comme terminée, on laisse refroidir, on ajoute 200 cc. d'eau, on neutralise avec la soude jusqu'à réaction alcaline franche à la phtaléine, on rétablit l'acidité avec de l'acide chlorhydrique et, dans le liquide froid, on introduit successivement 60 cc. de solution bicarbonatée, 3 à 4 cc. d'eau amidonnée, enfin on titre à l'iode.

Une série de dosages pratiqués sur 0^{gr},20 de chlorhydrate de phénylhydrazine nous ont donné en moyenne 56 cc. d'iode. Le poids correspondant de phénylhydrazine, obtenu en remplaçant dans la relation précédente V par 56, conduit au nombre 0,151, soit 0,759 de base pour l'unité de chlorhydrate, la théorie pour la formule $C^6H^8Az^2.HCl$ donne 0,749.

La méthode que nous venons d'exposer s'applique également

aux combinaisons d'aldéhyde et de phénylhydrazine. Si l'aldéhyde appartient à la série grasse, il est préférable de l'éliminer, à cause de son action sur l'acide arsénique; si, au contraire, elle appartient à la série aromatique, sa présence est indifférente et le dosage peut être pratiqué sur la combinaison elle-même.

Nous citerons quelques exemples : $0^{gr},20$ d'hydrazone de l'aldéhyde orthoxybenzoïque nous ont donné 38 cc. d'iode, soit $0^{gr},101$ de phénylhydrazine, ou $0^{gr},505$ pour l'unité; la théorie pour la formule $C^{13}H^{12}Az^2O$ conduit au nombre $0^{gr},509$.

En opérant sur l'hydrazone de l'aldéhyde para, on obtient exactement le même nombre, pour le volume de liqueur iodique, et partant pour la quantité de phénylhydrazine.

En se plaçant dans certaines conditions, on obtient une combinaison d'aldéhyde salicylique et de phénylhydrazine cristallisée qui, sous le poids de $0^{gr},20$, donne 33 cc. d'iode, ou $0^{gr},441$ de phénylhydrazine pour l'unité, la théorie pour l'hydrate $C^{13}H^{12}Az^2O,H^2O$ indique $0^{gr},46$.

Dans les composés à noyaux fermés, un seul atome d'azote paraît agir sur l'acide arsénique, ainsi qu'il résulte des expériences faites sur l'antipyrine et sur la pyrazolone, $0^{gr},20$ d'antipyrine ont donné 21 cc. d'iode, soit $0^{gr},284$ de $C^6H^8Az^2$, et la théorie indique un nombre précisément double, $0^{gr},563$. La pyrazolone qui diffère par CH^3 de l'antipyrine, conduit à un nombre plus élevé, soit $22^{cc},5$ et qui correspond, comme dans le cas précédent, à la moitié de la phénylhydrazine théorique.

N° 36. — Sur le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau; par MM. ALBERT-LÉVY et Félix MARBOUTIN.

Dans une note parue dans une publication russe, *le Bparr*, M. Sokoloff critique le procédé de dosage de l'oxygène dissous établi par l'un de nous, et tout récemment le D[r] Klopine, dans sa thèse de doctorat, publiée à Moscou en 1896, reproduit les critiques de M. Sokoloff.

Ces messieurs affirment :

1° *Que l'emploi du carbonate de potassium pour la précipitation de l'oxyde de fer est mauvais.*

MM. Sokoloff et Klopine ont été victimes d'une traduction infidèle. Nous employons la *potasse* et non le *carbonate de potassium;*

2° *Que les matières organiques contenues dans certaines eaux agissent sur le permanganate.*

Nous évitons l'action des matières organiques en faisant un

repère sur l'eau même qu'il s'agit d'analyser: on n'a qu'à consulter les divers mémoires publiés dans l'*Annuaire de l'observatoire municipal de Montsouris* et spécialement celui de 1894 ;

3° *Que la variation du temps pendant lequel l'oxyde de fer agit sur l'oxygène dissous donne des résultats variables.*

Cette affirmation est erronée comme nous l'avons vingt fois montré et comme il résulte de nouvelles expériences reproduites ci-dessous :

	DURÉE D'ACTION.	OXYGÈNE PAR LITRE.
		mgr
Eau d'Avre	1 minute	10,28
	10 —	10,23
	30 —	10,31
Eau de Vanne	1/2 —	10,81
	60 —	10,81
	60 —	10,88
	Le gaz extrait par la pompe à mercure a donné.	10,88

4° *Que la température à laquelle a lieu la réaction influe sur le résultat.*

Il n'en est rien, ainsi que le montrent les résultats suivants:

	DURÉE D'ACTION.	TEMPÉRATURE.	OXYGÈNE PAR LITRE.
			mgr
Eau d'Avre	30 minutes	17°	11,28
	60 —	40	11,30
	Le gaz extrait par la pompe à mercure a donné.		11,27

L'erreur possible dans le dosage volumétrique étant de $0^{mgr},05$, les nombres ci-dessus concordent d'une manière remarquable.

Il ne reste donc rien des observations critiques des chimistes russes et nous ne doutons pas que dès qu'ils auront modifié leur mode opératoire, ils soient des premiers à reconnaître leurs erreurs.

En terminant cette note nous croyons devoir résumer brièvement le principe du dosage de l'oxygène dissous tel qu'il a été décrit dans les divers annuaires de l'observatoire municipal de Montsouris.

Nous versons, dans l'eau rendue alcaline avec de la *potasse*, un volume déterminé de *sulfate de protoxyde de fer ammoniacal.* Il

se forme du sulfate de potasse; l'oxyde de fer se précipite et, en présence de l'oxygène dissous, se transforme partiellement en sesquioxyde. La réaction est instantanée. La quantité de sesquioxyde formé ou, ce qui revient au même, la quantité de protoxyde de fer restant, indique le poids d'oxygène dissous dans l'eau.

Pour évaluer le poids de sesquioxyde formé, nous saturons la potasse par un excès d'acide ; les deux oxydes de fer, le protoxyde non transformé et le sesquioxyde repassent à l'état de sulfates, et nous dosons, à l'aide du *permanganate de potasse*, l'oxyde de fer resté à l'état de protoxyde de l'air.

Les opérations se font à l'abri de l'air au moyen d'une pipette à deux robinets, connue sous le nom de *pipette Albert-Lévy*. Le lecteur trouvera dans l'Annuaire de l'observatoire de Montsouris 1894 tous les détails sur le mode opératoire.

(Travail fait à l'observatoire municipal de Montsouris, service chimique.)

N° 37. — Sur l'essence de basilic, par MM. J. DUPONT et GUERLAIN.

On désigne sous le nom d'*essence de basilic* deux produits bien différents de propriétés physiques et organoleptiques suivant leur provenance. L'essence récoltée dans le midi de la France et en Allemagne possède une odeur douce, très caractéristique ; l'essence qui nous vient de la Réunion possède, à côté de cette odeur spéciale, une forte odeur camphrée qui masque en partie la première. De plus, la première est lévogyre, la seconde dextrogyre.

Nous avons, au début de l'année dernière, étudié un échantillon d'essence française distillée à Grasse. A cette époque, la composition chimique de l'essence de basilic était inconnue. La seule mention que nous en ayons trouvée est due à Dumas et Peligot (*Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. 57, p. 334). Ces savants ont analysé une matière cristalline, inodore, qu'ils en avaient extraite et à laquelle ils assignèrent la formule $C^{10}H^{22}O^{3}$, en faisant un hydrate d'essence de térébenthine $C^{10}H^{6}+3H^{2}O$.

Nous n'avons trouvé, dans deux échantillons d'essence française, aucune trace de ce composé. MM. Bertram et Walbaum n'ont pas été plus heureux avec l'essence de la Réunion. Cependant, d'un faible échantillon de cette dernière essence dont nous avions commencé l'étude, nous avons extrait une très faible quantité, moins de 1 centigramme, d'une matière cristallisée, fusible vers 64-65°.

Mais il est impossible de s'arrêter à la présence d'une matière existant en proportion aussi minime.

Notre essence se présentait sous la forme d'un liquide huileux, jaunâtre, d'odeur forte et caractéristique. Sa densité à 15° était de 0,9154; sous une épaisseur de 100 mm. elle déviait à gauche le plan de polarisation de la lumière de 7° 40'.

Chauffée sous la pression atmosphérique, elle abandonne d'abord une petite quantité d'eau qu'elle tenait en dissolution. Le thermomètre monte alors à 190°. Entre 190 et 220° passent les 4/5 du produit. Ce qui reste dans l'appareil est constitué par une matière sirupeuse, colorée en brun, exhalant une odeur faible.

La portion distillée a été soumise à la distillation fractionnée. On a obtenu deux portions principales entre 195-200° et 205-215°. La fraction 195-200°, qui constitue en poids environ 60 0/0 de l'essence, est un liquide huileux, très réfringent, possédant l'odeur du linalol gauche. Examiné au polarimètre, il dévie à gauche de —12° pour 100 mm. Son indice de réfraction pour la lumière jaune $n_D = 1,4565$; sa densité à $15° = 0,8552$. De ces données on déduit pour son pouvoir rotatoire spécifique et sa réfraction moléculaire :

$$(\alpha)_D = -14°13', \qquad M = 49.$$

La réfraction moléculaire calculée pour $C^{10}H^{18}O$ avec deux liaisons éthyléniques est 48,66. Ces chiffres s'accordent très sensiblement avec ceux qui ont été indiqués pour le linalol des essences de lavande et de linaloès.

L'identité ressort également bien de l'étude des propriétés chimiques du produit. L'analyse élémentaire a fourni des chiffres s'accordant avec la formule $C^{10}H^{18}O$. Il fixe quatre atomes de brome en donnant un produit sirupeux incristallisable.

Chauffé avec son volume d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fondu, pendant quatre heures, à la température d'ébullition du mélange, il a fourni un acétate distillant vers 128° sous 14 mm. Saponifié par la potasse alcoolique, cet acétate a donné du *géraniol*, bouillant à 115-117° sous 15 mm., très faiblement dextrogyre (déviation 0° 42' pour 100 mm.). Tous ces caractères identifient parfaitement le produit considéré avec le linalol gauche.

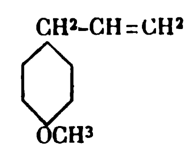
La fraction bouillant de 205 à 215° possédait l'odeur de l'estragol de l'essence d'estragon. Elle déviait à gauche de — 6° 40'.

Le produit a été au préalable saponifié par la potasse alcoolique au bain-marie. Le liquide alcalin a été étendu d'eau après évapo-

ration de l'alcool, puis épuisé à l'éther. La partie soluble dans l'eau a été débarrassée de la petite quantité de matières volatiles qu'il retenait par l'action d'un courant de vapeur d'eau, puis sursaturé par l'acide sulfurique. Le liquide s'est troublé et a abandonné à l'éther une très faible quantité d'un acide sirupeux non saturé, doué d'une odeur spéciale.

La portion insoluble dans l'eau, après évaporation de l'éther, a été soumise à nouveau à la distillation fractionnée. Il a été impossible d'obtenir un point d'ébullition fixe. L'analyse a fourni des chiffres intermédiaires entre les formules $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{12}O$. L'action de l'acide iodhydrique a fourni de l'iodure de méthyle, indiquant la présence d'un groupement méthoxyle —OCH^3. Nous avons alors pensé à transformer l'estragol (p.-méthoxy-allylbenzène) bouillant à 212° en son isomère propénylique, l'anéthol, dont le point d'ébullition plus élevé, 228°, devait permettre d'effectuer plus aisément l'extraction. Nous avons donc, comme l'a indiqué M. Grimaux, chauffé le mélange pendant 24 heures, au bain-marie, avec trois fois son poids de potasse alcoolique concentrée. Au bout de ce temps, la masse a été traitée par l'eau, extraite à l'éther et le produit de l'extraction fractionné. Il s'est scindé facilement en deux portions, l'une bouillant vers 200°, constituée par du linalol, l'autre entre 225 et 230°. Cette dernière a été refroidie à 0° et additionnée d'une parcelle d'anéthol cristallisé. La masse s'est instantanément solidifiée. Les cristaux, après compression entre des doubles de papier à filtre, fondaient à + 21°, point de fusion de l'anéthol.

Le produit qui accompagne le linalol dans l'essence de basilic est donc l'estragol (p.-méthoxy-allylbenzène)



Essence de la Réunion. — A la suite de cette étude, que nous avions publiée aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* (8 février 1897), nous avions commencé celle d'un échantillon d'essence de la Réunion.

Cette essence est dextrogyre $\alpha_D = -12$.

Nous y avions caractérisé de la même façon le p.-méthoxy-allylbenzène, mais nous n'y avions pas trouvé de linalol. C'est à ce moment que nous avons eu connaissance du travail de MM. Bertram et Walbaum, publié dans les *Arch. der Pharmacie* (13 février 1897). Très

heureux de nous rencontrer avec ces savants et de voir nos recherches se confirmer mutuellement, nous avons abandonné notre travail.

MM. Bertram et Walbaum ont reconnu que l'essence de la Réunion est constituée pour la plus grande partie par le p.-méthoxyallylbenzène, qui y entre dans la proportion de 60 0/0. A côté ils ont caractérisé le camphre droit, fournissant l'oxime caractéristique fusible à 118°; le pinène droit et le cinéol.

Essence allemande. — MM. Bertram et Walbaum ont étudié une petite quantité d'essence allemande. Cette recherche montre que l'essence allemande se rapproche tout à fait de l'essence française, aussi bien par ses propriétés physiques et organoleptiques que par ses propriétés chimiques. Leur échantillon avait une densité de 0,909 à 15°; il déviait de — 21° 15' pour 100 mm. Elle ne renfermait pas de camphre, mais seulement de l'estragol, environ 24,11 0/0, et un corps à fonction alcoolique, bouillant à 200°, que les auteurs n'ont pu caractériser à cause de la faible quantité qu'ils en possédaient. Il est permis de penser, et MM. Bertram et Walbaum en ont émis l'opinion, que ce produit est du linalol semblable à celui de l'essence française.

Les essences provenant de plantes cultivées en Europe se montrent donc identiques entre elles et très différentes de l'essence fournie par la plante de la Réunion. Nous avons différé cette publication au *Bulletin* parce que nous attendions le résultat de l'examen botanique du basilic de Grasse. Celui-ci est tout à fait conforme à la description de l'Ocimum basilicum (Guibourt, *Traité des Drogues simples*). Il serait très intéressant de connaître exactement la nature botanique du basilic de la Réunion, afin de savoir à quoi attribuer la présence du linalol dans une essence et du camphre dans l'autre.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Dérivés de l'acide éthylmalonique; L. T. SCHEY (*R. tr. ch. P. B.*, t. **16**, p. 356). — La diméthylamide a été obtenue par action de la méthylamine sur le chlorure d'éthyl-malonyle — f. 177°. La tétraméthylamide obtenue d'une manière analogue fond à 76°,5,

E. E. BLAISE.

Formation des peroxydes d'acides sous l'influence de l'oxygène actif; W. P. JORISSEN (*Arch. neerl.*, série 2, t. **1**, p. 261). — On sait que la benzaldéhyde s'oxyde en présence d'oxygène, d'anhydride acétique et de sable, avec production d'ozone et de peroxyde de benzoyle. L'auteur a constaté que dans cette réaction, la benzaldéhyde rend actif autant d'oxygène qu'elle en absorbe. L'oxydation s'effectuerait d'après les équations suivantes :

$$2C^6H^5COH + 2O^2 = 2C^6H^5\text{-}CO^2H + 2O \text{ (actif)},$$

$$2(CH^3CO)^2O + 2O \text{ (actif)} = 2(CH^3\text{-}CO)^2O^2,$$

$$(CH^3CO)^2O^2 + 2C^6H^5CO^2H = (C^6H^5\text{-}CO)^2O^2 + 2CH^3\text{-}CO^2H.$$

Le propanal, soumis à la même réaction, semble faire exception à la règle posée par l'auteur. E. E. BLAISE.

Sur divers composés nitrés aliphatiques; L. HENRY [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. **34**, p. 547-578]. — 86 gr. de $CH^2I.CH^2OH$, 3 vol. d'éther et 90 gr. de nitrite d'argent; on introduit le sel en plusieurs fois. La réaction s'établit seule; après 1 h. 1/2 on chauffe un peu. Rendement 71 0/0 en $CH^2AzO^2.CH^2OH$. Parmi les produits accessoires on remarque un sel argentique en petites aiguilles et un liquide plus lourd que l'eau.

On sépare le nitro-éthanol par distillation dans le vide. Éb. 119-120° (Pr. 35^{mm}); Éb. 194° (Pr. 765^{mm}) avec légère décomposition. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, le sulfate sodique le sépare de sa solution aqueuse $D^{15} = 1{,}270$ incristallisable, odeur et saveur piquantes. L'auteur s'est servi de mono-iodhydrine rectifiée dans le vide; V. Meyer et Demuth (*Ann.* t. **256**) n'avaient pas réussi avec le même produit brut.

Nitro-1-propylène-2 $CH^2{=}CH.CH^2AzO^2$. — S'obtient de la même façon que le précédent avec le bromure d'allyle. On rectifie, et à la rigueur, sous pression ordinaire.

Liquide incolore, odeur piquante, saveur amère $D^{21} = 1{,}051$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, Éb. 130-131°. Fait explosion un peu au-dessus de cette température.

1-chloro-1-nitro-éthane. — S'obtient par l'action du chlore sur le nitro-éthane dissous dans un excès de soude. Il est préférable de verser la solution alcaline dans une solution de chlore dans le tétrachlorure de carbone. A côté de $CH^3.CH{<}^{Cl}_{AzO^2}$ il peut se former $CH^3.C{<}^{Cl^2}_{AzO^2}$ en présence d'un excès de chlore et d'alcali.

Ce dernier est insoluble dans les alcalis et peut être isolé par ce moyen.

Le premier est un liquide incolore ou faiblement jaunâtre, odeur et saveur piquantes, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle. $D^{7.5} = 1,247$; Éb. 124-125° (Pr. 758mm).

Il se dissout dans les alcalis et se condense notamment avec le méthanal pour donner $CH^3.C{\textstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-CH^2OH}{\diagdown AzO^2}}}$ antérieurement décrit.

1-nitro-2-chloréthane, par le nitrite d'argent sur $CH^2I.CH^2Cl$, comme tels, au bain de sable. On répète le traitement par le nitrite d'argent. Il paraît se former en même temps $CH^2Cl\text{-}CH^2OAzO$ (Éb. vers 115-125°).

$CH^2Cl\text{-}CH^2(AzO^2)$ est un liquide incolore, odeur piquante, saveur extrêmement piquante. Insoluble dans l'eau. $D^7 = 1,405$; Éb. 173-174°.

Par l'action de PCl^5 sur les alcools correspondants on obtient les deux corps :

1-nitro-2-chloropropane. Éb. 172° (Pr. 749mm); $D^{15} = 1,2361$;

1-chloro-2-nitropropane. Éb. 170-174° (Pr. 155mm); D = 1,200.

$CH^2Cl.CH^2.CH^2(AzO^2)$, composé déjà décrit, chauffé en vase clos avec HCl, donne du chlorhydrate d'hydroxylamine et $CH^2Cl\text{-}CH^2.CO^2H$.

2-nitro-2-chloropropane, par un courant de chlore sur $CH^3.CHAzO^2.CH^3$ en solution alcaline. Éb. 133-134° (Pr. 758mm); $D^{16} = 1,179$, insoluble dans les alcalis.

1.2-tétrachlor-3-nitropropane, par PCl^5 sur l'alcool correspondant en solution chloroformique. Rendement 50 0/0; Éb. 199-200° (Pr. 767mm); $D^{11} = 1,580$.

Suit une série de considérations sur la volatilité. Nous renvoyons pour ce chapitre au mémoire original. M. DELACRE.

Action des amines primaires sur les dinitrosacyles ; I. BOEJEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 297). — Les dinitrosacyles s'obtiennent par action de AzO^3H fumant sur les cétones $R\text{-}CO\text{-}CH^3$ ou par oxydation des isonitrosocétones au moyen de l'acide azotique. Ils répondent à la formule suivante :

$$\begin{array}{l} R\text{-}CO\text{-}C{=}Az\text{-}O \\ \qquad\quad\;\, | \\ R\text{-}CO\text{-}C{=}Az\text{-}O \end{array}.$$

HCl concentré les dédouble en $R\text{-}CO^2H$, acide oxalique et hydroxylamine; leur réduction fournit les dicétones $R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}R$,

Ils sont crist. et se décomposent avec explosion par un chauffage rapide.

Les dinitrosacyles réagissent sur les amines primaires ainsi que l'indiquent les schémas suivants :

```
R-CO-C=Az-O          R-CO-C=Az-OH             R-CO-C=Az-O
    |    |      ➞        |              ➞         |    |      .
R-CO-C=Az-O          HC=Az-AzR'-OH            HC=Az-AzR'
```

Dinitrosacyle. **Hydro-isotriazoxol.** **Isotriazoxol.**

D'autre part, l'hydro-isotriazoxol, subissant la migration de Beckmann, donne le triazoxol :

```
R-CO-C-OH    AzR'-OH         R-CO-C—O—Az-R'
     ||      |          ➞         ||      |      .
     Az—CH=Az                     Az-CH=Az
```

Triazoxol.

Benzoylphénylisotriazoxol $\begin{matrix} C^6H^5\text{-CO-C=Az—O} \\ \quad\ \ | \qquad\ \ | \\ \quad\ \ \text{CH=Az-Az-}C^6H^5 \end{matrix}$. — Obtenu par action de l'aniline sur le dibenzoyldinitrosacyle en présence d'éther ; il se dépose de la benzanilide et l'hydro-isotriazoxol reste en solution ; par évaporation de l'éther et addition d'acide acétique, il se transforme en isotriazoxol qui forme des aig. brunes se décomposant à 97°. L'hydro dérivé est sol. dans les alcalis et la liq. réduit AzO^3Ag ammon.; après neutralisation, elle fournit avec la liq. de Fehling un ppté vert et avec $FeCl^3$ une coloration bleu-violet.

Benzoyl-p.-tolyl-isotriazoxol $\begin{matrix} C^6H^5\text{-CO—C=Az—O} \\ \quad\ \ | \qquad\ \ | \\ \quad\ \ \text{CH=Az-Az-}C^6H^4\text{-}CH^3 \end{matrix}$. — Aig. brunes se décomposant un peu au-dessus de 97°.

Benzoyl-anilido-isotriazoxol $\begin{matrix} C^6H^5\text{—CO—C=Az—O} \\ \quad\ \ | \qquad\ \ | \\ \quad\ \ \text{CH=Az-Az-AzH-}C^6H^5 \end{matrix}$ se forme par action de la phénylhydrazine sur le dibenzoyl-dinitrosacyle. Son acétate crist. en aig. longues détonant à 75°, se transformant à l'air en aig. jaunes décomposables à 65°.

Benzoyl-benzylisotriazoxol $\begin{matrix} C^6H^5\text{—CO—C=Az—O} \\ \quad\ \ | \qquad\ \ | \\ \quad\ \ \text{CH=Az-Az-}CH^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix}$. — Aig. vertes se décomposant à 112°.

Benzoyl-isobutylisotriazoxol

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-CO-C=Az—O} \\ \quad\ \ | \qquad\ \ | \\ \quad\ \ \text{CH=Az-Az-}CH^2\text{-CH}(CH^3)^2 \end{matrix}.$$

— Aig. vertes.

P.-toluyl-phénylisotriazoxol $\begin{array}{l} CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C{=}Az{-}O \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ | \quad\quad\ | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH{=}Az\text{-}Az\text{-}C^6H^5 \end{array}$. —
Obtenu par action du ditoluyl-dinitrosacyle sur l'aniline. — Crist. bruns.

P.-toluyl-p.tolyl-hydro-isotriazoxol

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C{=}Az\text{-}OH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH{=}Az\text{-}Az{<}^{OH}_{C^6H^4\text{-}CH^3} \end{array}.$$

— Petits crist. blancs. — Réduit AzO^3Ag ammon.; précipite en vert la liqueur de Fehling; colore $FeCl^3$ en bleu. — L'isotriazoxol correspondant crist. en aig. brunes se décomposant à 125°.

L'auteur a encore préparé les p.toluyl-m.xylyl — p.toluyl-benzyl — p.anisoyl., p.tolyl — p.anisoyl-benzyl — p.toluyl-anilido — et p.anisoyl-anilido-isotriazoxols.

Les amines secondaires et tertiaires ne réagissent pas sur les dinitrosacyles.

Les produits de réduction fournis par les isotriazoxols varient avec l'agent d'hydrogénation employé; la réduction du p.-toluyl-p.tolylisotriazoxol par le chlorure stanneux en liqueur acétique, fournit de la p.toluidine, de la méthylamine et de l'acide p.toluique; si l'on opère au contraire en liq. alcaline, on observe la formation d'acide oxalique.

L'action du méthylate de sodium sur les isotriazoxols fournit des dérivés du type

$$\begin{array}{l} R\text{-}CO\text{-}C{=}Az\text{-}OH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH{=}Az\text{-}Az{<}^{R'}_{O\text{-}CH^3} \end{array}.$$

Les chlorures et les autres dérivés d'acides ne réagissent pas sur les isotriazoxols ou détruisent le noyau. L'oxydation au moyen de MnO^4K fournit l'acide aromatique correspondant au radical R_1 et de l'acide oxalique.

Au cours des diverses réactions précédentes et aussi par action ménagée de la chaleur, les isotriazoxols se transforment en isomères incolores, les triazoxols; le meilleur procédé pour obtenir ces derniers consiste à faire bouillir les iso-dérivés en solution dans l'alcool à 97°.

P.-toluyl-phényl-triazoxol $\begin{array}{l} CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C{-}O{-}Az\text{-}C^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\ | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad Az\text{-}CH{=}Az \end{array}$. —

Crist. feutrés, f. 211°.

P.-toluyl-p.-tolyltriazoxol. f. 208° — *anisoyl-triazoxol;* obtenu par action de AzH^3 à 100° sur le di-p-anisoyldinitrosacyle. f. 144° — *p.-anisoylphényltriazoxol.* f. 185° — *p.-anisoyl-benzyltriazoxol.* f. 90°.

Le p.-toluyl-p.-tolyltriazoxol, chauffé à 180° avec HCl, se dédouble en CO^2,AzH^3, acide p.-toluique, p.-toluidine et acide oxalique; le même corps chauffé avec KOH concentrée fournit de l'acide p.-toluique et du p.-tolyltriazoxol. Ce dernier fournit des sels bien crist. de K. et Ag; par ébull. avec l'acide acétique, il se dédouble en CO^2, cyanamide et p.-toluidine, décomposition qui se produit également sous l'influence de HCl dilué et même de H^2O.

Le p.-toluyl-phényltriazoxol donne de même, par action des alcalis, le phényltriazoxol (aig. feutrées f. 110-120°) très analogues au dérivé tolylé. E. E. BLAISE.

Sur la transformation de la sorbite en sorbose par le mycoderma vini; A. MATROT (*C. R.*, t. **125**, p. 874; 29.11.97). — L'auteur a abandonné à eux-mêmes, dans des conditions variées, plusieurs échantillons de jus de sorbes. Dans un de ces échantillons, il a trouvé (25 à 35°) une assez grande proportion de sorbose: le voile qui recouvrait le liquide contenait deux espèces bien distinctes. Celles-ci, séparées et ensemencées sur le liquide de culture stérilisé, ont fourni ce résultat, que la première espèce (levure) effectuait l'oxydation, la seconde (bactéries) ne l'effectuait pas. Ces mycodermes oxydants avaient toutes les apparences des *fleurs de vin*. Du jus de sorbe, ensemencé avec de la fleur de vin ordinaire, donne, à 30°, une rapide production de sucre réducteur. D'autre part, du vin, ensemencé avec le ferment recueilli sur la culture riche en sorbose, présentait à sa surface le voile caractéristique fourni par le *mycoderma vini*. Le sucre formé dans cette oxydation a été identifié avec le sorbose. G. ANDRÉ.

Faits nouveaux pour servir à la réaction Friedel-Crafts; A. GARDEUR [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. **34**, p. 920-933]. — L'*action de l'éther bichloré sur le benzène* en vue de préparer le triphényléthane obtenu par Waas n'a donné aucun résultat (50 gr. dans 500 C^6H^6 et 80 Al^2Cl^6). En revanche, l'auteur signale en les caractérisant scrupuleusement quelques produits de la réaction, dont l'un ou l'autre fort curieux, notamment le toluène, l'éthylbenzène, le diphénylméthane, le dibenzyle, l'anthracène. On obtient donc des dérivés méthyliques avec un composé qui ne con-

tient que deux groupes éthyle; C^2H^5- s'est donc scindé sous l'influence de Al^2Cl^6.

Les mêmes faits se constatent dans l'action de CH^2Cl-$CHCl^2$; ici cependant l'auteur a reconnu la présence d'un peu de $C^6H^5.CH^2.CH.(C^6H^5)^2$; en oxydant des résines il a obtenu $C^6H^5.CO.CH(C^6H^5)^2$. Il a recueilli jusqu'à 10 0/0 de diphénylméthane, plus du dibenzyle et de l'anthracène. M. DELACRE.

Sur l'analyse des silicates; **A. LECLÈRE** (*C. R.*, t. **125**, p. 893; 29.11.97). — L'état gélatineux affecté par la silice dans l'analyse des silicates constitue la principale difficulté du mode opératoire : l'auteur propose d'obtenir directement la silice à l'état insoluble en attaquant par AzO^3H suffisamment concentré un silicate non susceptible de s'hydrater pendant sa décomposition. Il obtient ce résultat en fondant les silicates naturels avec de l'oxyde de plomb (trois fois le poids du minéral). On attaque, après refroidissement, l'émail vers 40° avec un mélange d'au moins dix fois son poids, formé par parties égales d'acide nitrique ordinaire et d'acide fumant. On étend ensuite d'eau bouillante qui dissout le nitrate de plomb et on recueille la silice sur filtre. G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Deuxième supplément au Dictionnaire de chimie pure et appliquée, de **Ad. WURTZ**, publié sous la direction de **M. Ch. FRIEDEL**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris, 33e et 34e fascicules. Hachette et Cie, éditeurs.

33e fascicule : *Flegmes* — *Fluoflavines* — *Fluor-Fluor* (analyse) — *Fluorescéines* — *Fluorazéines* — *Fluorindines* — *Fluorures inorganiques* — *Fluorures organiques* — *Fluosels.*

34e fascicule : *Composés formazyliques* — *Acide formique* — *Aldéhyde formique* — *Ether ortho-formique.*

L'histoire de l'aldéhyde formique s'est considérablement enrichie en ces dernières années. Aussi la plus grande partie du 34e fascicule lui est-elle consacrée. On y trouvera l'exposé complet des travaux de MM. Tollens, Trillat, Delépine, Brochet, Cambier, etc.

P. DUPONT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 FÉVRIER 1898.

Présidence de M. Riban.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. Fosse, au laboratoire de M. Friedel (Sorbonne);
M. Kling (André), 12, rue Perdonnet;
M. Durieu (Joseph), rue de l'Hay, à Arcueil;
M. Mooser (Werner), 50, rue des Bernardins, Paris;
M. Bencker (Camille), 129, rue Martre, à Clichy (Seine).

Est nommé membre non résident :

M. Berthier (Albert), 31, rue de Jussieu, à Rouen.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Bonjean (Edmond), chef du laboratoire du Comité consultatif d'hygiène publique de France (Ministère de l'Intérieur), 20, boulevard Montparnasse, présenté par MM. Riban et Béhal;

M. Dimitri (Georges), premier préparateur au laboratoire du Comité consultatif d'hygiène de France (Ministère de l'Intérieur), 13, rue du Val-de-Grâce, présenté par MM. Riban et Béhal;

M. Pillet (Louis), 16, rue Saint-Merri, présenté par MM. Friedel et Charabot;

M. Bahache, interne en pharmacie, hôpital temporaire d'Aubervilliers, présenté par MM. Lafay et Guerbet.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Marston Taylor Bogert, A. B. Ph. B., Instructor Im Organic Chemistry, Columbia University, New-York City, présenté par MM. Ch. Chandler et E. Waller;

M. Stepan Miguirditchian, pharmacien, à Brousse (Turquie d'Asie), présenté par MM. Friedel et Béhal.

La Société reçoit de M. J. Dupont un pli cacheté en date du 11 février 1898.

M. le Président signale deux nouveaux dons de M. Tanret, l'un relatif à la Bibliothèque de la Société, l'autre aux frais d'impression de l'avis aux auteurs paru l'an dernier dans le *Bulletin*.

M. le Président transmet à M. Tanret les remerciements de la Société.

M. Blondel étudie la décomposition par la chaleur ou par la dilution d'une solution d'acide titanique dans l'acide chromique.

Il a préparé ainsi les produits $2TiO^2.3CrO^3HO^2$, $2TiO^2CrO^3.2H^2O$ et $3TiO^2CrO^3.3H^2O$. En outre, une solution chromique d'acide titanique additionnée d'une petite quantité d'ammoniaque et évaporée dans le vide lui a fourni le sel $TiO^2.3CrO^3.(AzH^4)^2O.H^2O$.

M. Mouneyrat a étudié l'*action du $AlCl^3$ sur le chloral.* — Alphonse Combes, de l'étude du chlorure d'aluminium sur le chloral, était arrivé à cette conclusion que le bichlorure de carbone ($CCl^2 = CCl^2$) qui se forme dans cette réaction prend directement naissance d'après l'équation :

$$[CCl^3\text{-}COH]^3 + AlCl^3 = CCl^2{=}CCl^2 + Al(OH)^3.$$

J'ai repris l'expérience de ce chimiste en opérant au bain-marie au lieu de 70°. J'ai trouvé, outre le bichlorure de carbone, une notable quantité de pentachloréthane (C^2Cl^5H). Il est rationnel, en présence de ces faits, d'admettre que ce corps prend naissance d'après l'équation :

$$(CCl^3\text{-}COH)^3 + (AlCl^3)^2 = CCl^3\text{-}CCl^2H + Al^2O^3,$$

Puis le pentachloréthane se décompose, ainsi que je l'ai démontré, en présence de $AlCl^3$, en bichlorure de carbone et HCl :

$$CCl^3\text{-}CCl^2H = HCl + CCl^2{=}CCl^2.$$

En un mot, la formation de ce dernier corps n'est pas directe.

Action de Cl sur CS^2 en présence de $AlCl^3$. — J'ai fait des expériences comparatives pour vérifier si le CS^2 se chlorait plus vite en présence de $AlCl^3$ ou de I. De ces expériences, je suis arrivé à ces conclusions : En présence du chlorure d'aluminium, la formation de CCl^4 est deux fois plus rapide qu'en présence de I; de plus, comme il ne se forme, si on arrête l'opération à temps, que du CCl^4 et du protochlorure de soufre qui distille à 135°, la séparation du CCl^4, formé en présence de $AlCl^3$, est beaucoup plus facile que celui formé en présence de l'iode.

Le brome agissant à la température du bain-marie sur le CS^2 en

présence de $AlCl^3$ ou $AlBr^3$ donne de faibles rendements en tétrabromure de carbone (CBr^4).

MM. Wyrouboff et Verneuil exposent l'état de leurs recherches sur les oxydes de cérium et notamment sur la constitution et la préparation de ces oxydes.

M. Le Chatelier présente quelques observations sur un mémoire de M. Reychler inséré dans le dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique*. Il montre que les critiques adressées à la théorie des dissolutions de M. Crompton ne sont pas fondées. L'hypothèse de la dissociation électrolytique des sels dissous dans l'eau et celle de la polymérisation des molécules d'eau, sont aussi exactes, ou si l'on préfère, aussi inexactes l'une que l'autre; c'est-à-dire que le nombre des faits relatifs aux dissolutions qu'elles permettent de classer, est sensiblement le même. Il faut ou accepter les deux théories, ou les rejeter toutes deux suivant la part que l'on veut faire aux théories dans la science, mais il n'y a pas actuellement de motifs pour donner la préférence à l'une d'entre elles.

M. Ponsot fait remarquer que dans sa thèse il a donné les relations du mémoire de Reychler, et montré leur approximation. Il pense qu'on ne peut utilement discuter avec ces relations, les unes empiriques, les autres théoriques et approchées, les théories sur la nature des solutions; que l'hypothèse d'Arrhénius de la dissociation peut être considérée comme une image; que la valeur limite du coefficient de dissociation peut être confirmée ou infirmée par l'expérience, et dans ce dernier cas qu'il a trouvé, la théorie a une base inexacte.

M. Chassevant décrit un nouvel uréomètre et entretient la Société de la précipitation de l'urée par l'acide phosphotungstique.

M. Blanc appelle l'attention sur les multiples phénomènes de transposition moléculaire produits par l'acide iodhydrique à haute température. En faisant l'application à la série du camphre, il a fait réagir cet acide sur le composé représenté par le schéma probable

```
        C⁶H⁵
         |
       C(OH)
      /     \
  CH²         CO
   |           |
  CH²         CH²
      \     /
        CH
         |
        C³H⁷
```

et obtenu principalement du naphtalène $C^{10}H^8$ (40-50 0/0) du poids des carbures obtenus.

Il s'appuie sur ce résultat absolument extraordinaire et sur quelques expériences de M. Markownikoff pour conclure à la non-valeur des déductions que l'on pourrait tirer de cette réaction relativement à la constitution du camphre et de ses dérivés.

M. Boudouard fait hommage à la Société des *Leçons de Chimie Générale*, professées au Collège de France par Schützenberger, que la mort avait empêché de réaliser cette publication.

M. Carnot a envoyé une note *sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore.*

Erratum. — Le troisième alinéa de l'allocution prononcée par M. Tanret à la séance du 14 janvier doit être ainsi rétabli :

« Du reste, si bien fait que soit un extrait, il ne peut jamais donner une connaissance complète du mémoire original. Voilà pourquoi votre Conseil a décidé qu'à partir de 1897 un exemplaire de tous les journaux d'où sont tirés les extraits irait à la Bibliothèque. Cette décision a déjà été publiée dans le *Bulletin.* »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 38. — Sur la mesure des coefficients de viscosité ; par MM. Ph. A. GUYE et L. FRIDERICH.

Il résulte de recherches et de considérations publiées par M. Couette (1), M. Finkener (2) et M. Wilberforce (3), que le volume V de liquide qui s'écoule dans l'unité de temps à travers un tube de rayon R, entre deux sections distantes d'une longueur *l*, et

(1) Couette, *Bull. des sc. phys.*, 1881.

(2) Finkener, voir un mémoire de M. Gartenmeister (*Zeit. phys, Ch.*, t. 6, p. 524).

(3) Wilberforce, *Phil. Mag.*, 1891, p. 5, 31 et 407.

sous une différence de pression p aux deux sections, est donné par la relation

$$\eta = \frac{\pi R^4 p}{8Vl} - \frac{dV}{8\pi l} \qquad (1)$$

dans laquelle $\pi = 3,142$ et d représente la densité du liquide.

La constante η est une constante spécifique, propre à chaque liquide, désignée sous le nom de *coefficient de viscosité*.

Ce coefficient diminue avec la température; d'après les belles recherches de MM. Thorpe et Rodger (1), les variations avec la température sont bien représentées par une expression de la forme

$$\eta_t = \frac{\eta_o}{(1 + \beta t)^n}$$

proposée précédemment par M. Slotte (2).

La détermination des coefficients de viscosité au moyen de la relation (1) est une opération assez délicate.

En vue de recherches qui nous obligeront à mesurer un assez grand nombre de ces coefficients, nous avons fait quelques essais préliminaires afin de nous assurer que le dispositif expérimental très simple, décrit par M. Ostwald (3), donne une précision suffisante.

Ces expériences ayant donné des résultats très satisfaisants, nous croyons bien faire de ne pas en différer davantage la publication, persuadés que nous sommes, des services que peut rendre ce petit appareil, très simple et très commode.

Graduation de l'appareil. — Le liquide type que nous avons choisi pour fixer la constante de l'appareil est le benzène, sans thiophène, cristallisé jusqu'à point de fusion constant (p. de f. 5°). On peut obtenir ainsi ce corps toujours très identique à lui-même.

Pour graduer l'appareil, celui-ci doit être placé dans un bain d'eau à température constante; il suffit ensuite d'introduire un volume donné de benzène et de noter le temps écoulé entre les passages du ménisque du liquide devant les repères placés au-dessus et au-dessous de la boule.

Les observations, faites au moyen d'un chronographe donnant 1/5 de seconde, peuvent être répétées plusieurs fois de suite ; elles sont d'ailleurs assez concordantes, ainsi que le prouvent les exemples suivants :

(1) Thorpe et Rodger, *Phil. Trans. of the Roy. Soc. London*, t. 185, p. 397; 1894.

(2) Slotte, *Beiblätter*, t. 16, p. 182; 1892.

(3) Ostwald, *Lehrb. d. allg, Ch.*, 2e édit., t. 1, 550.

CORPS.	SULFURE de carbone.	HEXANE.	BROMURE d'éthylène.	PENTANE.	BENZÈNE.
Températures	18°5	19°0	18°9	17°3	18°6
Durées d'écoulement en secondes.	76,8	122,4	199,6	96,2	196,4
	77,0	122,8	199,2	96,6	196,2
	77,0	122,6	199,4	96,0	196,2
	77,0	123,2	198,4	96,8	196,8
	77,4	122,0	198,6	96,8	196,0
	76,6	122,2	198,6	95,8	197,0
	76,8	»	»	»	196,8

La constante de l'appareil se déduit alors de la relation

$$k = \frac{\eta}{dt}$$

dans laquelle la valeur de η est tirée des expériences de MM. Thorpe et Rodger (*loc. cit.,* p. 522), d représente la densité du benzène et t la durée d'écoulement.

D'après ces auteurs, les valeurs de η sont données en fonction de la température par une expression de la forme

$$\eta_t = \frac{c}{(a+t)^n}.$$

Pour abréger les calculs, nous avons dressé la petite table suivante, qui donnent directement les valeurs de $\frac{\eta}{d}$ pour le benzène, de degré en degré, entre 0° et 30°, ainsi que les différences :

t.	$\frac{\eta}{d}$.	$\delta \times 1000$.	t.	$\frac{\eta}{d}$.	$\delta \times 1000$.	t.	$\frac{\eta}{d}$.	$\delta \times 1000$.
0°	0,01004		10°	0,00855		20°	0,00739	
		23			13			9
1	0,00981		11	0,00842		21	0,00730	
		16			14			10
2	0,00965		12	0,00828		22	0,00720	
		13			13			10
3	0,00952		13	0,00815		23	0,00710	
		14			11			10
4	0,00938		14	0,00804		24	0,00700	
		14			12			9
5	0,00924		15	0,00792		25	0,00691	
		14			11			9
6	0,00910		16	0,00781		26	0,00682	
		14			11			9
7	0,00896		17	0,00770		27	0,00673	
		14			11			9
8	0,00882		18	0,00759		28	0,00664	
		14			10			9
9	0,00868		19	0,00749		29	0,00655	
		13			10			7
10	0,00855		20	0,00739		30	0,00648	

Mesure des coefficients de viscosité. — L'appareil étant gradué, la mesure d'un coefficient de viscosité revient à déterminer dans les mêmes conditions de température la durée d'écoulement du liquide étudié entre les deux repères ; on prend la moyenne de plusieurs observations; en général, cinq ou six observations suffisent; la précaution essentielle est d'opérer toujours avec le même volume de liquide que celui employé pour graduer l'appareil.

Le coefficient de viscosité du liquide étudié, exprimé en dynes par cm², est alors donné par la formule :

$$\eta = kdt.$$

Pour toutes ces mesures, la densité doit être déterminée exactement jusqu'à la 3e décimale.

Voici une série de mesures effectuées de cette façon ; en regard de chacune d'elles nous avons inscrit les résultats trouvés par MM. Thorpe et Rodger.

CORPS.	TEMPÉRATURES.	DURÉES d'écoulement.	DENSITÉS.	η (obs.).	η (Th. R.).
$C^2H^4Br^2$	18°9	198″91	2,174	0,0166	0,0166
CS^2	18,5	77,24	1,265	0,00375	0,00374
$CHCl^3$	18,5	101,78	1,477	0,00577	0,00577
C^6H^{12}	18,3	97,64	0,631	0,00236	0,00237
C^6H^{14}...............	19,0	122,67	0,659	0,00310	0,00309
C^2H^5I	20,2	80,32	1,935	0,00596	0,00584

Constante de l'appareil $k = 0{,}00003836$ à 18°,6.

Si la méthode rapide et expéditive de M. Ostwald ne comporte pas une précision égale à celle des deux savants anglais, les mesures qui précèdent démontrent néanmoins que les nombres qu'elle fournit peuvent être considérés comme relativement exacts.

Seul l'iodure d'éthyle conduit à une valeur un peu différente de celle indiquée par MM. Thorpe et Rücker; mais nous ajoutons que ce liquide, assez instable de sa nature, n'avait pas été purifié d'une façon spéciale.

Les mesures de viscosité fournissent une constante très caractéristique pour les liquides; en raison de la simplicité et de la rapidité du dispositif de M. Ostwald, il nous semble qu'elles complètent utilement les mesures de densité. On constate, en effet, que les coefficients de viscosité des corps homologues ou des corps isomères diffèrent davantage entre eux que les densités de ces mêmes corps à l'état liquide.

C'est ainsi, par exemple, que les densités du pentane et de l'hexane, 0,631 et 0,659 sont dans le rapport de 1.00 à 1.05, tandis que les coefficients de viscosité, 0,00236 et 0,00310, sont dans le rapport de 1.00 à 1,13. On trouve de même pour les trois xylènes (d'après MM. Thorpe et Rodger) :

	Ortho.	Méta.	Para.
Densités à 0°	0,8932	0,8812	0,8801
Coefficients de viscosité à 20°	0,00805	0,00620	0,00642

nombres qui se trouvent dans les rapports suivants :

	Ortho.	Méta.	Para.
Densités	1.01	1.00	1.00
Coefficients de viscosité	1.13	1.00	1.03

Ces exemples, auxquels il serait facile d'en ajouter plusieurs autres, démontrent que des liquides de constitution chimique très voisine sont mieux différenciés par leurs coefficients de viscosité que par leurs densités.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Genève.)

N° 39. — Action des sulfites alcalins sur les sels chromiques ; par M. A. RECOURA.

Au cours de recherches sur les sels chromiques, je fus amené à constater que, si l'on ajoute à une dissolution d'un sel de chrome un *grand excès* de sulfite de sodium, on obtient une liqueur dans laquelle le chrome est dissimulé à la plupart de ses réactifs. Dans une telle dissolution, la soude, le carbonate de soude, l'ammoniaque, le sulfure d'ammonium ne produisent pas le précipité d'hydrate chromique qu'ils déterminent immédiatement dans les solutions ordinaires des sels de chrome. Du fait que des réactifs aussi énergiques ne produisent pas la précipitation de l'hydrate chromique, il faut conclure que celui-ci est engagé dans un radical complexe qui doit être fort stable.

Je me suis proposé de rechercher quelle est la nature de la combinaison qui prend naissance dans ces conditions. Dans ce but, j'ai étudié l'action du sulfite de sodium sur le sulfate chromique. C'est le résultat de ses recherches que je vais exposer.

Action du sulfite de sodium sur le sulfate chromique. — Si, à une dissolution renfermant une molécule de sulfate chromique $Cr^2O^3.3SO^3$, on ajoute la quantité *équivalente* de sulfite de so-

dium, c'est-à-dire 3 molécules Na^2SO^3; on observe les phénomènes suivants :

1° La liqueur qui était violette devient instantanément vert franc;

2° Elle est fortement acide et dégage de l'acide sulfureux. Comme la suite le démontrera, elle renferme alors un sulfite basique de chrome, de l'acide sulfureux libre et 3 molécules de sulfate de soude;

3° Si on la porte à l'ébullition, il se dégage de l'acide sulfureux, puis au bout de quelques minutes la liqueur se remplit de flocons verts et si on continue l'ébullition jusqu'à cessation d'odeur sulfureuse, *la précipitation du chrome est complète ;* on a, d'une part, une liqueur incolore qui renferme exactement 3 molécules de sulfate de soude, et, d'autre part, un précipité floconneux vert auquel l'analyse (1) attribue la composition $2Cr^2O^3.SO^2$. C'est donc un sulfite très basique;

4° Mais ce n'est pas cette combinaison qui existe dans la liqueur verte. Celle-ci renferme un sulfite soluble et moins basique. Si, en effet, au lieu de la porter à l'ébullition, on l'évapore au bain-marie, il ne se produit à aucun moment un précipité et on obtient finalement un résidu solide vert auquel l'analyse (2) attribue la composition $Cr^2O^3.SO^2$. Ce composé est *soluble dans l'eau;* la solution verte est neutre. Mais c'est une solution colloïdale. Elle précipite immédiatement dès qu'on la porte à l'ébullition, ou bien spontanément au bout de quelques minutes. L'addition de certains sels, comme le chlorure de potassium, détermine également la précipitation de la matière dissoute (3).

Ainsi donc il résulte de ces faits que, quand on ajoute à une solution renfermant une molécule de sulfate de chrome, la quantité équivalente de sulfite de sodium, c'est-à-dire 3 molécules, il se produit une double décomposition complète, il y a formation de 3 molécules de sulfate de sodium, d'un sulfite basique de chrome soluble et mise en liberté d'acide sulfureux.

Mais ce sulfite de chrome n'est pas un véritable sel, car l'hydrate chromique y est dissimulé. Si, en effet, on ajoute à la

(1) Trouvé pour 2 mol. Cr^2O^3 : $1^{mol},02$ SO^2.

(2) Trouvé pour 1 mol. Cr^2O^3 : $0^{mol},99$ SO^2.

(3) Les deux sulfites basiques $2Cr^2O^3.SO^2$ et $Cr^2O^3.SO^2$ que j'ai rencontrés dans ces recherches n'avaient pas encore été décrits. Le seul sulfite connu a pour composition $2Cr^2O^3.3SO^2$; c'est un composé *insoluble* que l'on obtient en dissolvant l'hydrate chromique dans l'acide sulfureux et précipitant la liqueur par l'alcool.

liqueur verte avec précaution, goutte à goutte, la quantité de soude nécessaire pour précipiter tout le chrome, c'est-à-dire 6 molécules de soude, il ne se produit pas de précipité. L'hydrate chromique est donc engagé dans un radical.

Mais ce radical est peu stable et il faut employer les réactifs avec de grandes précautions et toujours à froid pour ne pas le détruire et éviter la précipitation de l'hydrate chromique. Cette précipitation se produit d'ailleurs au bout de quelque temps.

Pour observer les phénomènes de dissimulation *complète et définitive* que j'indiquais au début, l'expérience montre qu'il est nécessaire d'ajouter à la liqueur une nouvelle quantité de sulfite de sodium.

Il résulte de là que le composé complexe, dans lequel l'hydrate chromique est tout à fait dissimulé, provient de la combinaison du sulfite basique qui existe dans la liqueur précédente avec plusieurs molécules de sulfite de sodium.

Je me suis proposé de rechercher quelle quantité de sulfite de sodium il faut ajouter au sulfite basique de chrome pour arriver à dissimuler d'une façon permanente l'hydrate chromique.

Dans ce but, j'ai fait des essais méthodiques ; j'ai ajouté à une molécule de sulfite basique successivement une, deux, trois, etc., molécules de sulfite de sodium et j'ai essayé dans chaque cas la résistance de la liqueur aux réactifs de l'hydrate de chrome. Mais je suis arrivé à ce résultat que cette résistance croît régulièrement avec le nombre de molécules de sulfite de sodium ajoutées sans qu'il soit possible de saisir une limite.

L'exemple suivant donnera une idée de la marche du phénomène : action de l'ammoniaque sur les mélanges de sulfate de chrome et de sulfite de sodium. La quantité d'ammoniaque qu'on ajoute au mélange est, dans tous les cas, équivalente à la quantité d'hydrate chromique que renferme celui-ci, c'est-à-dire pour une molécule de $Cr^2(OH)^6$ on introduit $6AzH^3$.

Mélanges.	Le précipité de $Cr^2(OH)^6$ commence au bout de
$Cr^2 3SO^4 + 3Na^2SO^3$	5 minutes
$Cr^2 3SO^4 + 6Na^2SO^3$	10 —
$Cr^2 3SO^4 + 9Na^2SO^3$	12 heures
$Cr^2 3SO^4 + 15Na^2SO^3$	pas de précipité

On voit, d'après cet exemple, que la résistance à l'action décomposante de l'ammoniaque augmente avec la quantité de sulfite de sodium que renferme le mélange, et il faut ajouter au moins 15 mo-

lécules de sulfite de sodium à une molécule de sulfate de chrome pour dissimuler d'une façon définitive l'hydrate chromique à l'action de l'ammoniaque. Et encore ces nombres n'ont-ils rien d'absolu, car si on fait agir sur le sulfate chromique une quantité plus grande d'ammoniaque, ou bien, si on élève la température, il faut faire intervenir également une quantité plus grande de sulfite de sodium pour le préserver.

On arrive à des conclusions analogues en étudiant l'action du carbonate de soude et du sulfure d'ammonium. Le mélange chromique résiste beaucoup mieux à l'action décomposante du carbonate de sodium qu'à celle de l'ammoniaque ou du sulfure d'ammonium.

En résumé, il résulte de là que le composé complexe, qui prend immédiatement naissance quand on ajoute à un sel chromique un excès de sulfite de sodium, composé complexe dans lequel l'hydrate chromique est dissimulé, provient de la formation d'un sulfite basique de chrome qui s'unit avec un certain nombre de molécules de sulfite de sodium, nombre qu'il n'a pas été possible de déterminer, ce corps étant incristallisable. Mais ce composé n'est pas très stable et, pour qu'il puisse résister à l'action décomposante des réactifs qui tendent à précipiter l'hydrate chromique, il est nécessaire que la liqueur renferme un excès de sulfite de sodium.

N° 40. — Sur le chloral-ammoniaque; par M. Marcel DELÉPINE.

L'étude de l'aldéhydate d'ammoniaque ayant montré que ce corps existait sous forme polymérisée (1), il était important de vérifier si le chloral-ammoniaque, dont la constitution avait servi de type à l'ancienne formule de l'aldéhydate, avait réellement le poids moléculaire correspondant à la formule $CCl^3\text{-}CH{<}^{OH}_{AzH^2}$ donnée par R. Schiff. Cela était d'autant plus intéressant que MM. Béhal et Choay (2) nous avaient fait connaître deux anhydrides du chloral-ammoniaque : les chloralimides α et β qui possèdent tous deux des formules trimères $(CCl^3\text{-}CH{=}AzH)^3$, correspondant à celle de l'éthylidène-imine $(CH^3\text{-}CH{=}AzH)^3$.

Le chloral-ammoniaque ne pouvant être volatilisé sans décomposition, j'ai eu recours à la cryoscopie et employé successivement le benzène, l'acide acétique et le bromure d'éthylène; malheureu-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 15; 1898.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. 26; 1892.

sement, les variations observées lorsqu'on passe d'un solvant à l'autre, sont telles qu'elles ne permettent pas de conclusions solides; d'autre part, je n'ai pas réussi à préparer de picrate ; je crois cependant utile de rapporter les faits d'expérience.

Benzène (point de congélation 5°,475).

Substance 0/0............	1gr,668	2gr,124	3gr,711
Abaissement.............	0°,275	0°,335	0°,54
Poids moléculaire........	297	310	336

On a donc $M = (CCl^3\text{-}CHOH.AzH^2)^2 = 329$ pour une concentration de 3,5 0/0 environ, mais cette valeur diminue avec la concentration.

Acide acétique (point de congélation 16°,45).

Substance 0/0..............	2gr,549	4gr,003 (*a*)
Abaissement...............	0°,60	0°,97
Poids moléculaire...........	165,5	161

Le poids moléculaire ne varie pas avec la concentration et correspond exactement à $M = CCl^3\text{-}CHOH.AzH^2 = 164,5$, Pris 24 heures après dans la solution *(a)*, l'abaissement a atteint 1°,07, soit M = 146.

Les deux dissolvants fournissent donc des résultats très discordants; toutefois, on peut, d'après la formule $CCl^3\text{-}CHOH.AzH^2$, admettre que la fonction alcoolique apporte une perturbation dans la cryoscopie en solution benzénique : on sait qu'alors K est changé. D'autre part, on ne peut pas supposer que l'acide acétique se soit emparé de l'ammoniaque avec mise en liberté de chloral, car la valeur de M deviendrait $^1/_2(CCl^3\text{-}CHO + AzH^3) = 82,25$, puisque les acétates donnent une valeur normale dans l'acide acétique. On pourrait donc, à la rigueur, regarder ces résultats comme attribuant réellement au chloral-ammoniaque la formule de R. Schiff. Néanmoins, j'ai voulu le soumettre à une troisième épreuve en me servant de bromure d'éthylène.

Bromure d'éthylène (point de congélation 9°,837).

Substance 0/0............	0gr,647 (*a*)	1gr,205 (*b*)	1gr,857 (*c*)
Abaissement..............	0°,213	0°,367	0°,547
Poids moléculaire........	358	388	401

Pour M. limite, d'après *(a)* et *(b)*, on a 324 ; d'après *(a)* et *(c)*, 335, c'est-à-dire sensiblement $M = (CCl^3\text{-}CHOH.AzH^2)^2 = 329$.

Pour concilier ces résultats avec la formule de R. Schiff, qui a

été établie par l'obtention de dérivés mono- et diacétylés du chloral ammoniaque, il faudrait considérer le benzène et le bromure d'éthylène comme laissant subsister dans les solutions des agrégats moléculaires qui n'existaient pas dans la solution acétique.

N° 41. — Thermochimie : Hydramides et bases isomères; par M. Marcel DELÉPINE.

Je me propose d'étudier ici les combinaisons ammoniacales des aldéhydes anisique et pyromucique, afin d'étendre les recherches publiées relativement à l'hydrobenzamide et à l'amarine (1). On sait que ces aldéhydes s'unissent à l'ammoniaque avec élimination de $3H^2O$ dans le rapport 3 : 2 et que les composés résultants ou *hydramides* se transforment par la chaleur ou les alcalis en bases isomères considérées comme des *glyoxalidines*. J'ai été naturellement amené à déterminer la chaleur de combustion de l'aldéhyde anisique, non encore étudié sous ce rapport.

Aldéhyde anisique $C^8H^8O^2$. — Très récemment distillé, bouillant à 248-249°, parfaitement neutre, ce produit a donné pour chaleur de combustion par gramme :

7096,0, 7117,2 et 7110,1; en moyenne 7107^{cal},8;

soit pour une molécule = 136 gr.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	966,7
— à press. const.......	967,3

et pour chaleur de formation :

$$C^8 + H^8 + O^2 = C^8H^8O^2 \text{ liq.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ + 63^{Cal},1$$

Anishydramide $(C^8H^8O)^3 Az^2$. — Préparé d'après les indications de Cahours, le corps que j'ai utilisé fondait à 125-127°. Sa combustion a donné par gramme :

7810,7, 7851,4 et 7849,1; en moyenne 7837^{cal},1

D'où l'on déduit pour une molécule = 388 gr.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const....... ..	3040,8
— à press. const.......	3042,8

et pour chaleur de formation :

$$C^{24} + H^{24} + Az^2 + O^3 = C^{24}H^{24}Az^2O^3 \text{ crist.} \ldots\ldots\ + 48^{Cal},4$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 859; 1897.

Anisine $C^{24}H^{24}Az^{2}O^{3}$. — Préparée suivant les indications de Bertagnini, c'est-à-dire par chauffage du corps précédent à 160°, purifiée ensuite et finalement cristallisée dans l'alcool aqueux, l'anisine fond à 101°. Son analyse et l'action de la chaleur à 110° permettent de lui attribuer la formule d'un hydrate à 1 mol. d'eau ; trouvé : C, 70.79; H, 6.95; $H^{2}O$ (perte à 110°), 4.39-4.37 — calculé pour $C^{24}H^{24}Az^{2}O^{3} + H^{2}O$: C, 70.93; H, 6.40; $H^{2}O$, 4.43.

Pendant l'échauffement à 110°, l'hydrate fond totalement, mais ne cristallise pas ensuite, comme le fait l'amarine ; l'anisine reste, sous forme d'une masse vitreuse, incolore ; reprise par le benzène sec, elle cristallise confusément par l'évaporation du solvant et ne fond plus que vers 109°. Le produit anhydre vitreux, brûlé dans la bombe, a dégagé pour 1 gr. :

7801,9 et 7788,8; en moyenne 7795^{cal},35;

d'où :

		Cal
Chaleur de combustion	à vol. const.	3024,6
—	à press. const.	3026,6

et pour la chaleur de formation :

$$C^{24} + H^{24} + Az^{2} + O^{3} = C^{24}H^{24}Az^{2}O^{3} \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots + 64^{Cal},6$$

Furfuramide $(C^{5}H^{4}O)^{3}Az^{2}$. — C'est le produit que l'on obtient par l'action à froid de l'ammoniaque aqueuse sur l'aldéhyde pyromucique ou furfurol. La combustion a donné pour 1 gr. :

6821,4 et 6819,4; en moyenne 6820^{cal},4.

Soit pour une molécule = 268 gr.

		Cal
Chaleur de combustion	à vol. const.	1827,87
—	à press. const.	1828,15

et pour chaleur de formation :

$$C^{15} + H^{12} + Az^{2} + O^{3} = C^{15}H^{12}Az^{2}O^{3} \text{ crist.} \ldots\ldots\ldots + 0^{Cal},35$$

Furfurine $C^{3}H^{12}Az^{2}O^{3}$. — Bertagnini a montré qu'en maintenant la furfuramide à 110-120° pendant 1/2 heure, on la transforme en base isomère ou furfurine. En suivant de près la marche de l'opération, j'ai pu saisir sur le fait le dégagement de chaleur produit par l'isomérisation : 15-20 gr. de l'hydramide sont chauffés dans un ballon placé au milieu d'un bain d'huile porté à 115°; dès que la fusion de la furfuramide est totale, la réaction s'annonce par un grésillement dû sans doute à l'expulsion de traces d'eau et se ma-

nifeste ensuite par une élévation de température de la masse en transformation pouvant atteindre 50-60°, laquelle persiste pendant 4-5 minutes; après ce temps, la réaction étant achevée, le thermomètre baisse. Pendant la transformation, la température du bain ne varie que de quelques degrés. Purifiée par passage à l'état de bioxalate, la furfurine s'obtient finalement en cristaux fusibles à 116°, anhydres. Sa combustion a dégagé par gramme :

6755,4, 6763,8 et 6745,5; en moyenne $6754^{cal},9$

Soit pour une molécule = 268 gr.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.	1810,32
— à press. const.	1810,6
Chaleur de formation	17,9

Sels des bases isomères des hydramides. — L'étude thermochimique des sels d'amarine ou d'anisine est très difficile, car ils sont fort peu solubles dans l'eau, et les bases, sensiblement insolubles. On prépare, d'ailleurs, très facilement ces sels en ajoutant 1 éq. d'acide légèrement dilué à une solution alcoolique tiède des bases; la saturation au tournesol est exacte; le sel se dépose pur par le refroidissement ou l'addition ménagée d'eau. J'ai ainsi préparé les nitrates d'amarine et d'anisine : ce procédé vaut beaucoup mieux que l'ébullition des bases avec les acides en excès comme l'ont recommandé plusieurs auteurs; ils cristallisent anhydres; l'azotate d'amarine fond vers 165°; l'azotate de furfurine, vers 154°, en se décomposant.

Chlorhydrate de furfurine $C^{15}H^{12}Az^2O^3.HCl$. — Comme les sels de furfurine sont assez solubles, notamment le chlorhydrate, je me suis adressé à ce dernier pour en faire l'étude thermochimique, afin de justifier plus complètement les considérations générales qui vont être exposées plus loin. J'ai trouvé :

		Cal
I.	Chal. de diss. de $C^{15}H^{12}Az^2O^3.HCl$ (5 et 10^{lit} d'eau) — 4,74 et	— 4,76
II.	$C^{15}H^{12}Az^2O^3$, HCl crist. (10^{lit}) + KOH (2^{lit}) = $C^{15}H^{12}Az^2O^3$ crist. + KCl (12^{lit})	+ 7,1
III.	$C^{15}H^{12}Az^2O^3$ crist. (12^{lit}) + HCl (2^{lit}) = $C^{15}H^{12}Az^2O^3$, HCl diss. (14^{lit})	+ 6,55

Les $7^{Cal},1$ de l'expérience II ne se dégagent pas d'un seul coup; à la précipitation de la furfurine, sous forme amorphe, correspond un dégagement instantané de 7^{Cal} environ, suivi d'un deuxième dé-

gagement de quelques dixièmes de Cal. dû à la transformation de la furfurine amorphe en furfurine cristallisée. La somme 6,55 + 7,1 = 13^{Cal},65 s'éloigne peu de 13^{Cal},7, chaleur de saturation de KOH diss. par HCl diss.; ce qui confirme les chiffres trouvés.

De ces données, on déduit :

$C^{15}H^{12}Az^2O^3$ sol. + HCl gaz = $C^{15}H^{12}Az^2O^3$,HCl sol....... +28^{Cal},7

Conclusions. — Les diverses valeurs trouvées ci-dessus conduisent aux résultats suivants :

		Cal
I.	$3C^8H^8O^2$ liq. + $2AzH^3$ diss. = $(C^8H^8O)^3Az^2$ sol. + $3H^2O$ liq.	$+2\times 12,05$
	Anishydramide sol. = anisine sol.	+16,2
II.	$3C^5H^4O^2$ liq. + $2AzH^3$ diss. = $(C^5H^4O)^3Az^2$ sol. + $3H^2O$ liq.	$+2\times 8,1$
	Furfuramide sol. = furfurine sol.	+17,55

On avait trouvé un dégagement de 2×11^{Cal} pour la formation de l'hydro-benzamide et de 13^{Cal},9 pour sa transformation en amarine. Tous ces nombres sont essentiellement comparables et susceptibles des déductions développées dans la note relative à l'hydrobenzamide et à l'amarine. Je ne rappellerai que l'équation générale suivante :

3 aldéhyde liq. + $2AzH^3$ diss. = glyoxalidine sol. + $3H^2O$ liq. $+2\times x$

Pour l'amarine, on avait $x = 17^{Cal},95$; pour l'anisine, on a $x = 20^{Cal},1$ et, pour la furfurine, 16^{Cal},7 tous nombres plus grands que la chaleur dégagée par l'union de l'ammoniaque et des acides dissous, d'où résulte l'impossibilité de retourner aux générateurs par l'action de ces agents. Un acide concentré sera également impuissant, car il faut tenir compte de ce fait expérimental qu'une moitié de l'acide s'unira d'abord à la base pour donner un sel, tandis que l'autre moitié perdra une partie de son énergie en s'unissant aux $3H^2O$ nécessaires à la réaction. C'est ainsi que le calcul fait avec la furfurine où x est le plus faible, et dans les conditions les plus favorables à la réaction décomposante, montre qu'il y aurait une absorption de 8^{Cal},5 pour réaliser l'équation suivante :

$C^{15}H^{12}Az^2O^3$,HCl sol. + HCl diss. dans $3H^2O$ = $3C^5H^4O^2$ liq. + $2AzH^4Cl$ sol.

Ce raisonnement peut s'étendre aux autres acides, mais il était nécessaire de l'appuyer sur une donnée réelle; c'est pourquoi j'ai tenu à étudier au moins un sel.

N° 42. — Action du brome sur le tétrabromure d'acétylène en présence du bromure d'aluminium. Préparation de l'hexabrométhane (C^2Br^6); par M. A. MOUNEYRAT.

J'ai montré dans une communication précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. **17-18**, p. 797) l'action chlorurante du chlorure d'aluminium dans la série grasse.

Par analogie, j'ai été conduit à vérifier si le bromure d'aluminium ne posséderait pas dans cette même série une action bromurante. Comme dans le cas du chlore, je me suis tout d'abord adressé à un corps renfermant dans sa molécule une grande quantité de brome. J'ai pris le tétrabromure d'acétylène ($CHBr^2$-$CHBr^2$).

173 gr. de tétrabrométhane symétrique parfaitement sec ont été placés avec environ 20 gr. de bromure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé, dans un ballon également bien desséché et surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical. Le ballon a été porté, à l'aide d'un bain de paraffine, à la température de 90°. A ce moment commence un rapide dégagement d'acide bromhydrique. A l'aide d'un entonnoir à robinet, on fait alors tomber goutte à goutte, dans la masse souvent agitée, 160 gr. de brome bien sec. Le dégagement d'acide bromhydrique s'accentue et on laisse la température s'élever vers 105-110° vers la fin de l'opération. Ce terme se reconnait facilement à ce qu'il y a cessation de dégagement d'acide bromhydrique même par addition de brome. Le contenu du ballon est alors complètement solide. On le laisse refroidir, on le brise et on projette par fragments son contenu dans l'eau distillée additionnée de quelques morceaux de glace afin de détruire le bromure d'aluminium. Le produit insoluble est projeté sur un filtre, lavé d'abord à l'eau distillée additionnée d'acide (HBr) afin d'entraîner les dernières traces de bromure d'aluminium, puis à la soude pour enlever le brome en excès. On obtient ainsi un produit légèrement brunâtre, noir si la température a été trop élevée ou si la quantité de bromure d'aluminium ajoutée a été trop grande. On essore ce produit à la trompe, et lorsqu'il est à peu près sec, on le dissout dans le sulfure de carbone. Ce dissolvant laisse, après évaporation à basse température, de gros cristaux orthorhombiques transparents qui se détruisent avant de fondre vers 205°, avec dégagement de brome.

L'analyse donne les résultats suivants : matière employée, $0^{gr},205$; bromure d'argent, $0^{gr},462$ — soit en centièmes, trouvé : Br, 94.9 — théorie pour C^2Br^6 : Br, 95.2; — matière employée, $0^{gr},246$;

H^2O, 0gr,000; CO^2, 0gr,0829 — soit en centièmes, trouvé : C, 9.19 — calculé pour C^2Br^6 : C, 9.09.

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène.

	gr
Substance	2,365
Benzène	76,415

Point de congélation du benzène pur	5° 18
— — tenant le corps en dissolution	4,87

d'où

	Trouvé.	Calculé pour C^2Br^6.
$M = \frac{49 \times 3,095}{0,31}$	489	504

Cette analyse montre que nous avons de l'hexabrométhane C^2Br^6. C'est là un moyen de préparation pratique de ce corps, car les rendements sont d'environ 60 0/0 du poids de $C^2H^2Br^4$ employé. Sachant, ainsi que je vais le démontrer, que le bromure d'aluminium crée des chaînes éthyléniques dans les corps bromés de la série grasse, il est facile d'expliquer la formation de l'hexabrométhane, en supposant que par élimination d'(HBr) entre $CHBr^2$-$CHBr^2$ et $AlBr^3$, il se forme tout d'abord un composé organométallique, lequel se détruit ensuite pour donner du bromure d'aluminium et un corps renfermant une chaîne éthylénique. Ce corps, grâce à cette fonction, fixe deux atomes de brome et fournit un composé renfermant un atome de brome de plus que celui d'où l'on est parti. Cette même série de réactions se reproduisant, on arrive ainsi à remplacer complètement l'hydrogène par du brome.

Voici, du reste, la série de réactions qui expliquent ces faits :

(1) $CHBr^2\text{-}CHBr^2 + AlBr^3 = CHBr^2\text{-}CBr^2\text{-}AlBr^2 + HBr$,

(2) $CHBrBr\text{-}CBr^2\text{-}AlBr^2 = AlBr^3 + CHBr{=}CBr^2$,

(3) $CHBr{=}CBr^2 + Br^2 = CHBr^2\text{-}CBr^3$,

(4) $CBr^3\text{-}CHBr^2 + AlBr^3 = HBr + CBr^3\text{-}CBr^2\text{-}AlBr^2$,

(5) $CBr^2Br\text{-}CBr^2\text{-}AlBr^2 = AlBr^3 + CBr^2{=}CBr^2$,

(6) $CBr^2{=}CBr^2 + Br^2 = CBr^3\text{-}CBr^3$.

Remarques. — Le bromure d'éthylène CH^2Br-CH^2Br, traité de la même façon que $CHBr^2$-$CHBr^2$, donne un abondant dégagement d'HBr, mais les rendements en C^2Br^6 sont très faibles. Cela tient,

ainsi que je vais le prouver, à ce que la plus grande partie du bromure d'éthylène se détruit sous l'influence du bromure d'aluminium pour donner de l'acétylène.

N° 43. — Action du chlore sur le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium et du brome sur le bromoforme en présence du bromure d'aluminium; par **M. A. MOUNEYRAT.**

Le chlorure d'aluminium et le bromure d'aluminium étant, le premier un chlorurant énergique, le second également un bromurant énergique dans la série de l'éthane et dans les séries supérieures, ainsi que je le démontrerai par la suite, il était intéressant de voir si, dans la série du méthane, ces deux corps se comportaient de même. Pour cette vérification j'ai exécuté la série d'expériences suivantes :

1° J'ai fait passer du chlore dans du chloroforme chauffé et additionné de $AlCl^3$ pulvérisé, le tout bien sec. J'ai fait passer pendant le même temps et en opérant à la même température, ce même courant de chlore dans du chloroforme, sans addition de chlorure d'aluminium. J'ai eu, dans les deux cas, une très faible et même quantité de tétrachlorure de carbone (CCl^4). De ces expériences comparatives, je tire la conclusion que le chlorure d'aluminium n'est pas chlorurant dans ce cas;

2° Le bromoforme et le bromure d'aluminium chauffés à 100-110° donnent un dégagement d'acide bromhydrique; par addition de brome ce dégagement persiste. Si au bout d'un certain temps on arrête la réaction, on voit que la plus grande partie du bromoforme est détruit, mais il ne s'est pas formé de tétrabromure de carbone (CBr^4). Le bromure d'aluminium n'est donc, lui aussi, nullement bromurant dans la série du méthane;

3° J'ai même fait agir du brome sur du chloroforme en présence du chlorure d'aluminium, dans le but d'obtenir du bromochloroforme ($CBrCl^3$), toutes les tentatives ont été vaines; dans ces conditions, le brome ne s'est pas combiné au chloroforme.

Par ces trois expériences on voit que dans la série du méthane, le chlorure d'aluminium ne possède aucune action chlorurante, le bromure d'aluminium aucune action bromurante. Il n'est donc pas possible, pour les autres séries, d'admettre la formation d'un composé organométallique (1) se détruisant pour régénérer le chlorure d'aluminium et un corps plus chloré que celui d'où l'on était parti

(1) Tel que $R\text{-}AlCl^2$ par ex.

Sans quoi, dans le cas du chloroforme, par exemple, on devrait avoir :

$$CHCl^3 + AlCl^3 = CCl^3\text{-}AlCl^2 + HCl,$$

$$CCl^3\text{-}AlCl^2 + Cl^2 = AlCl^3 + CCl^4,$$

ce qui est contraire à l'expérience.

En réalité, l'action chlorurante du chlorure d'aluminium, l'action bromurante du bromure d'aluminium dans la série de l'éthane et les séries supérieures tient, ainsi que je vais le démontrer, à ce que ces deux corps jouissent de la propriété de créer des chaînes éthyléniques.

Dans la série du méthane, une telle chaîne ne pouvant être créée, il en résulte qu'au point de vue chlorurant et bromurant, l'action de ces deux corps est nulle.

N° 44. — Action du brome sur le pentachloréthane en présence du chlorure d'aluminium. Préparation du dibromotétrachloréthane $C^2Br^2Cl^4$; par M. A. MOUNEYRAT.

Dans un ballon d'environ 500 centimètres cubes de capacité, placé dans un bain-marie et surmonté d'un réfrigérant, on met une molécule, c'est-à-dire 202gr,5 de pentachloréthane C^2Cl^5H et à peu près 10 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé et parfaitement anhydre. Il va de soi que l'appareil et les produits sont parfaitement privés de toute trace d'eau.

On chauffe à 70° ; à cette température, il se produit un dégagement très régulier d'acide chlorhydrique. On peut alors laisser couler goutte à goutte, dans la masse, du brome bien sec à l'aide d'une ampoule à robinet. Le brome est immédiatement absorbé (il ne se dégage que HCl) et le contenu du ballon est entièrement solide lorsqu'on a ajouté 180 gr. de brome. On peut sans inconvénient laisser la température s'élever à 100°. Le produit obtenu, coloré en rouge par un excès de brome, est jeté par petites portions dans de l'eau distillée additionnée d'acide chlorhydrique afin de dissoudre le chlorure d'aluminium, lavé à l'eau distillée, puis avec une solution faible de potasse afin d'enlever le brome en excès. La masse devenue à peu près incolore, est essorée à la trompe.

On en dissout une portion dans le benzène; par évaporation lente de cette solution, on obtient des cristaux très nets, parfaitement définis, ce sont des prismes orthorhombiques.

Ces cristaux, d'odeur légèrement camphrée, abandonnés dans un endroit sec, perdent rapidement leur transparence par suite de

leur grande tendance à la sublimation. Chauffés en tube capillaire, ils commencent à perdre du brome vers 220-225°.

L'analyse donne : matière employée, 0gr,28 ; poids du mélange de bromure et chlorure, 0gr,837 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 42.3 ; Br, 47.9 — Calculé pour $C^2Cl^4Br^2$: Cl, 435 ; Br, 49 ; — matière employée, 0gr,252 ; CO^2, 0gr,064 ; H^2O, 0gr,000 — soit en centièmes, trouvé : C, 6.92 — calculé pour $C^2Cl^4Br^2$: C, 7.3.

Le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique, à l'aide du benzène comme solvant, donne :

Substance employée	2gr,895
Benzène	50,757

Point de congélation du benzène pur	5°18
— — tenant le corps en solution	4,26

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^2Cl^4Br^2$.
$M = \frac{49 \times 5,7}{0,92}$	321	326

L'analyse prouve que j'ai le corps $C^2Cl^4Br^2$. On sait que ce corps peut se présenter sous deux formes isomères CCl^2Br-CCl^2Br ou CCl^3-$CClBr^2$.

J'ai identifié le produit obtenu avec le corps que l'on obtient par l'action de Br sur $CCl^2=CCl^2$, c'est-à-dire avec CCl^2Br-CCl^2Br. Ce corps que j'ai obtenu et ce dernier paraissent avoir les mêmes propriétés. (De plus, ainsi que je vais l'établir, le chlorure d'aluminium agissant seul sur C^2Cl^5H, donne exclusivement $CCl^2=CCl^2$, il est donc naturel d'admettre que le brome se fixe sur $CCl^2=CCl^2$, au fur et à mesure de sa formation. J'attribue donc au corps que j'ai eu la formule symétrique (CCl^2Br-CCl^2Br). C'est là un bon moyen de préparation de ce corps, les rendements sont au moins de 90 0/0.

En présence de ce fait, à savoir que deux atomes de brome se fixent sur une molécule de pentachloréthane, la façon la plus rationnelle d'expliquer les faits consiste à admettre que le chlorure d'aluminium forme, avec le pentachloréthane, un composé organométallique avec dégagement d'acide chlorhydrique, ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$CCl^3\text{-}CHCl^2 + AlCl^3 = HCl + CCl^3\text{-}CCl^2\text{-}AlCl^2.$$

Ce composé organométallique doit régénérer le chlorure d'alu-

minium et donner un corps à fonction éthylémique, le bichlorure de carbone $CCl^2=CCl^2$

$$CCl^2Cl\text{-}CCl^2\text{-}AlCl^2 = AlCl^3 + CCl^2=CCl^2.$$

Enfin le brome doit se fixer sur $CCl^2=CCl^2$ en rompant une des liaisons

$$CCl^2=CCl^2 + Br^2 = CCl^2Br\text{-}CCl^2Br.$$

En un mot, le chlorure d'aluminium est bromurant parce qu'il crée une fonction *fonction éthylénique.*

N° 45. — Action du chlorure d'aluminium sur le pentachloréthane. Préparation du bichlorure de carbone $CCl^2=CCl^2$; par **M. A. MOUNEYRAT.**

Si l'explication donnée précédemment, à propos de la formation de $C^2Cl^4.Br^2$ est exacte, on doit, en chauffant simplement le chlorure d'aluminium avec le pentachloréthane, obtenir uniquement du bichlorure de carbone $CCl^2=CCl^2$. C'est, en effet, ce qui a lieu.

Dans un ballon bien sec chauffé au bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascendant ou d'un simple tube vertical, on met 200 gr. de pentachloréthane C^2Cl^5H privé d'eau et 10 gr. de chlorure d'aluminium bien pulvérisé et anhydre. En suivant la marche de la réaction, on voit qu'à 70° seulement commence un dégagement d'acide chlorhydrique. Ce dégagement est très régulier; si on laisse la température s'élever jusqu'à 100°, l'opération marche beaucoup plus rapidement et le produit n'est pas altéré; cette altération, qui se manifeste par une coloration noire de la masse, ne se produit que dans le cas où l'on a employé un excès de chlorure d'aluminium.

Lorsque tout dégagement de gaz chlorhydrique cesse, l'opération est terminée. On laisse refroidir, on décante et on lave à l'eau dans une ampoule à décanter. Après plusieurs lavages à l'eau et à la potasse, on sépare le liquide et on le sèche au chlorure de calcium fondu.

On obtient ainsi un liquide d'odeur agréable plus ou moins éthérée qui passe tout entier à la distillation exactement entre 120 et 121°. Ce liquide, qui jouit de toute la propriété de $CCl^2=CCl^2$, donne pour la teneur en chlore : matière employée, $0^{gr},285$; AgCl, $0^{gr},979$ — soit en centième, trouvé : Cl, 84.9 — calculé pour C^2Cl^4 : Cl, 85.5.

Nous nous trouvons bien en présence de $CCl^2=CCl^2$. Ce corps fixe très facilement au soleil du brome pour donner $CCl^2Br\text{-}CCl^2Br$,

Ce mode d'obtention de $CCl^2 = CCl^2$ est très facile à exécuter ; de plus, on a des rendements absolument théoriques. C'est le meilleur procédé de préparation de ce corps. Les équations suivantes rendent compte de sa formation :

$$CCl^3\text{-}CCl^2H + AlCl^3 = HCl + CCl^3\text{-}CCl^2\text{-}AlCl^2,$$
$$CCl^3\text{-}CCl^2\text{-}AlCl^2 = AlCl^3 + CCl^2{=}CCl^2.$$

Cette réaction (et bien d'autres que je donnerai dans la suite) nous montre nettement que le chlorure d'aluminium jouit de la propriété de créer des *chaînes éthyléniques.*

C'est pour cette raison qu'il est *chlorurant ou bromurant.*

Cherchant à me rendre compte de la fixité du chlore sur le carbone dans le pentachloréthane, je me suis demandé si en chauffant en tubes scellés le pentachloréthane seul, l'on arriverait pas à $CCl^2 = CCl^2$.

A cet effet, j'ai placé dans des tubes scellés résistants une petite quantité de pentachloréthane. Je laissais au-dessus du liquide un espace égal à environ dix fois l'espace occupé par celui-ci, de façon à diminuer la tension produite par l'acide chlorhydrique qui devait se former.

Ces tubes ont été portés pendant dix heures dans un bain d'huile maintenu à 250°.

A l'ouverture, après refroidissement, il se dégage du gaz chlorhydrique en abondance.

Après avoir laissé échapper ce gaz, j'ai refermé les tubes et je les ai de nouveau soumis pendant le même temps à la même température.

A l'ouverture, j'ai eu très peu de gaz HCl ; celui qui tend à se former doit probablement se combiner à $CCl^2 = CCl^2$ déjà produit.

Quoi qu'il en soit, même en séparant après chaque chauffe le corps $CCl^2 = CCl^2$ formé et soumettant de nouveau le $CCl^3\text{-}CCl^2H$, qui reste à l'action de la chaleur, on obtient de très faibles rendements en bichlorure de carbone.

Comme on le voit, par l'action de la chaleur seule, le chlore ne se laisse pas facilement séparer de l'atome de carbone auquel il se trouve fixé.

N° 46. — Action du bromure d'aluminium sur le bromure d'éthylène $CH^2Br\text{-}CH^2Br$; par M. A. MOUNEYRAT.

Le bromure d'aluminium étant un bromurant énergique dans la série acyclique, il doit se comporter dans cette série tout comme

le chlorure d'aluminium, c'est-à-dire créer des chaînes éthyléniques.

Il est évident que, si nous partons d'un corps renfermant dans sa molécule à la fois du chlore ou du brome et de telle façon qu'il y ait deux atomes d'halogène en position (1,2), comme dans CH^2Br-CH^2Br, il va disparaître deux molécules d'acide bromhydrique et nous tomberons sur une fonction acétylénique.

(1) $CHHBr\text{-}CHHBr + AlBr^3 = HBr + CHHBr\text{-}CHBr\text{-}AlBr^2,$

(2) $CHHBr\text{-}CHBr\text{-}AlBr^2 = AlBr^3 + CH^2{=}CHBr,$

(3) $CHBr{=}CH^2 + AlBr^3 = HBr + CHBr{=}CH\text{-}AlBr^2,$

(4) $CHBr{=}CH\text{-}AlBr^2 = AlBr^3 + CH{\equiv}CH.$

Dans un ballon chauffé au bain de paraffine et surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place 150 gr. de CH^2Br-CH^2Br et 30 gr. de $AlBr^3$ anhydre ; le tout a été au préalable bien desséché.

On chauffe entre 100 et 110°, un abondant dégagement d'acide HBr se produit en même temps.

Si on dirige les produits de la réaction dans de la potasse, on obtient un corps gazeux qui n'est pas absorbé. Ce corps brûle en donnant un dépôt de charbon. Si on dirige ces produits gazeux à leur sortie du réfrigérant dans un tube sur les parois duquel on a fait couler du chlorure cuivreux ammoniacal, celui-ci donne aussitôt un précipité rouge. Il se dégage donc un carbure acétylénique.

Pour caractériser ce carbure, j'ai dirigé les gaz dans du brome. Ce liquide les absorbe entièrement.

On traite le brome par la potasse, on lave à l'eau, il reste une huile incolore qui, soumise à l'analyse, a pour formule $C^2H^2Br^4$; ce corps est en effet du tétrabromure d'acétylène.

Le gaz dégagé est bien de l'acétylène.

On en conclut que le bromure d'aluminium jouit lui aussi de la propriété de créer des *chaînes éthyléniques* et peut ainsi être bromurant.

De cette expérience et de la précédente, on peut tirer quelques conséquences relatives à la féconde méthode de synthèse de MM. Friedel et Craft. Dans cette méthode, en effet, on obtient de nombreux isomères et cela d'autant plus que la température est plus élevée. On conçoit, en effet, qu'en opérant à haute température, 80° par exemple, la plupart des composés gras doivent perdre en partie de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, si bien que l'on n'a pas exclusivement les composés que prévoit cette méthode

de synthèse. Si, au contraire, on opère à basse température, la création de chaînes éthyléniques avec dégagement d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, a moins de chances de se faire et les rendements en composés prévus par la méthode de MM. Friedel et Craft doivent être plus grands.

Par exemple, il est probable qu'en opérant à chaud vers 80°, le pentachloréthane CCl^3-CCl^2H et le bichlorure de carbone $CCl^2=CCl^2$, agissant sur le benzène en présence d'aluminium, devraient donner les mêmes résultats, car CCl^3-CCl^2H doit tout d'abord se transformer en $CCl^2=CCl^2$, et, en définitive, on se trouve ramené à l'action de ce dernier corps. Je vérifierai ce fait.

Je continue et tiens à me réserver cette étude de l'action du chlorure et du bromure d'aluminium, soit seuls, soit en présence de chlore ou de brome sur les composés chlorés ou bromés de la série acyclique.

(Travaux faits au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 47. — Sur les diuréthanes aromatiques de la pipérazine ; par MM. P. CAZENEUVE et MOREAU.

La pyridine base tertiaire n'a pas d'action sur les éthers carboniques des phénols, même à 150°, en tube scellé. La pipéridine ou hexahydrure de pyridine, qui offre un AzH dans le noyau, réagit au contraire énergiquement sur ces éthers, comme nous l'avons montré dans une note précédente (1).

Nous avons pensé que la pipérazine, qui est une diazine possédant deux AzH dans le noyau, fonctionnerait comme deux molécules de pipéridine accolées.

Nous avons en effet obtenu avec les carbonates phénoliques des corps de la forme

$$CO\begin{cases}Az\left\langle{C^2H^4 \atop C^2H^4}\right\rangle Az \\ OR \qquad\qquad RO\end{cases}CO,$$

R étant un radical aromatique. Ce sont de véritables diuréthanes pipéraziniques.

On connaît d'ailleurs un diéther de la même forme obtenu par réaction de l'oxalate d'éthyle sur la pipérazine :

$$C^2O^2\begin{cases}Az\left\langle{C^2H^4 \atop C^2H^4}\right\rangle Az \\ OC^2H^5 \qquad C^2H^5O\end{cases}C^2O^2.$$

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 19-20. p. 30.

Mais les uréthanes et les urées de la pipérazine sont encore inconnues.

Nous avons ainsi préparé par réaction sur les éthers carboniques des phénols, les diuréthanes pipéraziniques phénylique, gaïacolique, naphtolique α et naphtolique β.

Pratiquement, ces uréthanes de la pipérazine ne se forment pas comme celles de la pipéridine par réaction immédiate de la base sur les éthers. Nous avons vu que la pipéridine réagissait instantanément avec élévation de température. Nous avons constaté même qu'en chauffant la pipérazine et le carbonate de gaïacol, par exemple, les deux corps entraient en fusion et formaient deux couches non miscibles, réagissant mal l'une sur l'autre. La réaction s'effectue au contraire très régulièrement en prenant l'alcool à 93° comme dissolvant intermédiaire.

I. *Diuréthane phénylique de la pipérazine.* — On chauffe pendant 20 heures au réfrigérant ascendant une molécule de pipérazine avec 1 molécule de carbonate de phényle, au sein du double de leur poids d'alcool à 93°.

C'est ainsi que, dans une opération, nous avons chauffé 107 gr. de carbonate de phényle avec 43 gr. de pipérazine au sein de 300 gr. d'alcool à 93°.

Par refroidissement, on obtient une masse cristalline blanche, peu soluble dans l'alcool froid, qu'une seule cristallisation dans l'alcool bouillant donne très pure.

Les rendements sont presque théoriques.

Ce dérivé pipérazinique se présente sous forme de petits cristaux blancs, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et le benzène même à chaud, plus solubles dans l'alcool bouillant et le chloroforme, également solubles à chaud dans le nitrobenzène.

Ce corps fond à 177-178°. L'analyse élémentaire a donné en centièmes : Az, 8.56.

La formule $CO\begin{matrix}\diagup Az < \begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix} > Az \diagdown \\ \diagdown O.C^6H^5 \quad C^6H^5.O \diagup\end{matrix}CO$ exige : Az, 8.58.

L'action saponifiante de la potasse alcoolique à 150°, l'action décomposante de l'acide sulfurique concentré à chaud dégageant de l'acide carbonique, ne laissent aucun doute sur la forme et sur la nature de ce dérivé.

Nous nous sommes contentés de doser l'azote, vu les résultats d'expérience obtenus concordant si nettement avec la théorie. De plus, dans ces recherches, nos expériences ont débuté par le dérivé gaïacolique que nous décrivons ci-après. Nous avons effectué sur

ce dérivé gaïacolique une analyse élémentaire complète qui nous a dispensé de la répéter pour des dérivés analogues obtenus dans les mêmes conditions d'expérience.

II. *Diuréthane gaïacolique de la pipérazine.* — Cette diuréthane se prépare, comme le dérivé phénylique, en chauffant, au sein de l'alcool à 93°, pendant 20 heures, la pipérazine et le carbonate de gaïacol, molécule à molécule.

Dans une expérience, nous avons chauffé 182gr,6 de carbonate de gaïacol avec 57gr,32 de pipérazine au sein de 450 gr. d'alcool à 93°.

Par refroidissement, la solution alcoolique qui s'est à peine colorée en rose laisse déposer une masse cristalline peu soluble dans l'alcool froid. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant et un essorage donne des cristaux d'une grande pureté.

L'analyse élémentaire a donné : C, 62.32 ; H, 5.71 ; Az, 7.48.

La formule $CO\left\langle\begin{matrix}\text{———}Az<\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}>Az\text{———}\\O.C^6H^4.OCH^3 \quad CH^3O.C^6H^4.O\end{matrix}\right\rangle CO$ exige : C, 62.17; H, 5.69; Az, 7.25.

Ce dérivé gaïacolique cristallise au sein de l'alcool en petits cristaux à forme tabulaire. Comme le dérivé phénylique, il est insoluble dans l'eau, dans l'éther ; il est soluble à chaud dans le chloroforme, le benzène, le nitrobenzène et l'alcool. Il fond à 181°.

Il subit, sous l'influence de la potasse alcoolique à 150° et sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, les mêmes décompositions que le dérivé phénylique.

III. *Diuréthanes naphtolique α et β de la pipérazine.* — En chauffant au sein de l'alcool à 93° à l'ébullition pendant 20 heures la pipérazine, molécule à molécule, avec les carbonates de naphtol α et β, on obtient les diuréthanes naphtoliques α et β qui se déposent de la solution alcoolique par refroidissement, comme leurs congénères.

Une nouvelle cristallisation dans l'alcool les donne purs.

L'analyse élémentaire a donné : dérivé naphtolique α, Az, 6.20 ; dérivé naphtolique β, Az, 6.31.

La formule $CO\left\langle\begin{matrix}Az < \begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix} > Az\\OC^{10}H^7 \quad C^{10}H^7.O\end{matrix}\right\rangle CO$ exige : Az, 6.57. Le dérivé α fond à 190-191 ; le dérivé β fond vers 220°.

Ces diuréthanes naphtoliques de la pipérazine sont très peu solubles dans l'alcool même bouillant. Elles sont insolubles dans l'eau

et dans l'éther, mais solubles à chaud dans le chloroforme, le benzène et le nitrobenzène.

La potasse alcoolique et l'acide sulfurique agissent sur ces corps comme sur leurs analogues : leur constitution et leur nature sont absolument parallèles.

IV. — Nous avons dénommé les dérivés intéressants de la pipérazine *diuréthanes* par analogie avec les uréthanes ou urées éthers.

Au point de vue de la nomenclature générale, si nous adoptons celle proposée par M. Bouveault dans son article *Diazines* du *Nouveau supplément du dictionnaire de Wurtz*, nous serons amenés à dénommer ces diuréthanes comme suit :

Nous appellerons la diuréthane phénylique par exemple : *éther hexahydro-γ-diazyl-phénylcarbamique*. Pour le dérivé gaïacolique, nous dirons : *éther hexahydro-γ-diazylgaiacylcarbamique* et de même pour les dérivés naphtoliques.

Nous poursuivons en ce moment l'étude de l'ammoniaque sur les diuréthanes pour obtenir l'urée dissymétrique de la pipérazine.

N° 48. — Sur des uréthanes aromatiques de la conicine ; par MM. P. CAZENEUVE et MOREAU.

L'action énergique de la pipéridine, qui donne instantanément des uréthanes par réaction sur les carbonates phénoliques, permettait de supposer que la conicine ou propylpipéridine se comporterait d'une façon analogue.

L'action de la conicine est cependant moins énergique : mélangée aux éthers carboniques aromatiques, elle ne dégage pas de chaleur. Il faut faire intervenir l'ébullition pour déterminer la réaction. Au bout d'une heure, la combinaison est terminée. Nous avons obtenu ainsi, en chauffant 2 molécules de conicine et 1 mocule d'éther carbonique, des uréthanes liquides, incristallisables d'une viscosité croissant avec le poids moléculaire, stables, distillant presque sans altération, à la pression normale et correspondant à la formule $CO<^{Az.C^8H^{16}}_{OR}$; R étant un radical aromatique.

Tous ces corps sont saponifiables par la potasse alcoolique à 150° et décomposables par SO^4H^2 avec dégagement de CO^2.

1° *Uréthane phénylique de la conicine.* — On chauffe à l'ébullition, soit vers 160°, pendant 1 heure, 1 molécule de carbonate de phényle et 2 molécules de conicine (soit 11gr,50 d'éther pour 12gr,70 de base). — On laisse refroidir. On traite le liquide vis-

queux obtenu, successivement par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau alcaline, pour enlever l'excès de conicine et le phénol formé. On agite avec l'éther, qui s'empare de l'uréthane et l'abandonne par évaporation à une douce chaleur.

On a ainsi un corps liquide incristallisable, distillant à 325°. qui a donné à l'analyse : Az 0/0, 5,79.

La formule $CO<^{AzC^8H^{16}}_{OC^6H^5}$ exige 5,66 0/0. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène. Il est dextrogyre comme la conicine naturelle, mais son pouvoir rotatoire est bien moins élevé.

Nous avons trouvé en solution alcoolique :

$$[\alpha]_j = +3°,66.$$

2° *Uréthane gaïacolique de la conicine.* — 1 molécule de carbonate de gaïacol est chauffée à l'ébullition une heure avec 2 molécules de conicine (13gr,70 pour 12gr,70). Comme précédemment, on lave à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau alcaline. Par agitation on fait passer le corps dans l'éther à 65°. — Ce dernier, évaporé à douce température, abandonne un liquide légèrement coloré, plus visqueux que l'uréthane phénylique distillant à 277° en se colorant un peu sans trop se décomposer. Il présente les mêmes caractères de solubilité que le dérivé phénylique. A l'analyse il a donné : Az 0/0, 5,21.

La formule $CO<^{AzC^8H^{16}}_{OC^6H^4.OCH^3}$ exige 5,05.

3° *Uréthanes naphtoliques α et β de la conicine.* — L'opération a été conduite successivement avec les 2 carbonates de naphtol α et β comme précédemment. Deux molécules de conicine, soit 12gr,70, ont été chauffés une heure à l'ébullition avec une molécule de carbonate de naphtol, soit 15gr,70. Après lavage à l'eau acide, puis à l'eau alcaline, on fait passer le corps dans l'éther qui l'abandonne par évaporation.

On obtient ainsi des liquides colorés, très visqueux, distillant au-dessus de 300° en se colorant un peu et donnant à l'analyse des chiffres exacts, indice que, même sous la pression normale, ils s'altèrent peu en distillant. L'analyse a donné corps β : Az 0/0, 4.527.

La formule $CO<^{Az.C^{18}H^{16}}_{O.C^{10}H^7}$ exige 4.71. Ces uréthanes naphtoliques de la conicine sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.

Ces dérivés gaïacoliques et naphtoliques ont, sans aucun doute, un pouvoir rotatoire. Faute de liquide en quantité suffisante et suffisamment incolore, nous n'avons pas encore pu prendre ces mesures.

N° 49. — Action du chlorure de titane $TiCl^4$ sur quelques composés organiques; par M. KLING.

Action sur l'aniline pure.— En traitant à chaud (225-230°) l'aniline pure, exempte de toluidine, par le chlorure stannique, MM. Girard et Pabst ont obtenu, en même temps que de petites quantités de violaniline et de mauvaniline, une forte proportion de fuchsine *Bull. Soc. chim.*, t. **34**, p. 40,). Ainsi que le font remarquer les auteurs, cette transformation d'un corps en C^6 en un corps en C^{19}, peut faire prévoir l'existence transitoire d'une rosaniline à étain central qu'ils n'ont pu isoler.

Les analogies bien connues de Sn et de Ti m'ont engagé à essayer l'action de $TiCl^4$ sur l'aniline pure, d'abord à froid, en solutions sèches, chloroformique ou benzénique. J'ai de la sorte obtenu seulement de la fuchsine, laissant toujours par calcination de notables quantités de TiO^2.

En opérant à chaud, vers 200-220°, sans dissolvant cette fois, la fuchsine produite à froid a disparu pour faire place à de la violaniline, corps en C^{18}. Il y a donc lieu de penser, je crois, que la fuchsine produite à froid possédait un Ti central ; et que cette fuchsine titanée, trop peu stable pour avoir pu être isolée, se décompose par la chaleur en donnant de la violaniline. Une autre considération tendrait à corroborer cette hypothèse d'une fuchsine à Ti central, c'est que dans les résidus il n'existe pas de Ti^2Cl^6, ce corps prendrait naissance si le $TiCl^4$ agissait simplement comme deshydrogénant de l'aniline.

Action sur l'anisol. — En faisant réagir le $TiCl^4$ sur le phénol, M. Lewy a obtenu un ortho-titanate de phényle (Thèse, Fac. sciences de Paris. Ann. 1891). J'ai voulu voir si, en opérant avec l'anisol $C^6H^5.OCH^3$, je n'arriverais pas à opérer la liaison de Ti directement avec les noyaux benzéniques. A froid lentement, et plus rapidement à chaud (200° en tube scellé), j'ai obtenu un abondant dégagement de CH^3Cl à l'ouverture des tubes et la masse cristalline restant comme résidu a été reconnue formée par l'orthotitanate de M. Lewy.

N° 50. — Réaction différentielle des créosotes et gaïacols ; par M. H. FONZES-DIACON.

Tout récemment, M. Adrian a préconisé un procédé analytique simple pour déterminer la teneur en gaïacol cristallisable des gaïacols et créosotes de commerce ; ce procédé est basé sur la coloration que prennent des solutions à 0gr,50 p. 1000 de ces divers produits quand on les traite par un même volume de nitrite de soude et d'acide nitrique.

Cette coloration varie du rouge orange clair pour un gaïacol à 90 0/0, à un rouge plus jaunâtre trouble pour une créosote à 20 0/0 (Adrian).

On peut également obtenir une échelle de coloration variant du jaune orange au jaune vert en traitant dans une série de tubes de mêmes dimensions, un même volume, soit 10 cc. de solutions faites en dissolvant 10 gouttes dans un litre d'eau distillée des gaïacols et créosotes à essayer, par 2 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 0gr,50 p. 1000 et 1 cc. d'une solution de cyanure de potassium à 4 p. 1000.

La différence de coloration entre les divers échantillons est très nette, et par comparaison avec des solutions types, on peut reconnaître le titre d'une créosote avec une précision suffisante pour la pratique clinique ou pharmaceutique.

Comme avec le réactif d'Adrian, il se forme lentement un trouble dans les liqueurs qui passent des divers degrés du jaune aux divers degrés du rose.

Le réactif au sulfate de cuivre et au cyanure de potassium permet encore, sans avoir de type sous les yeux, de reconnaître si un produit, livré par un intermédiaire, est une créosote à 12-25 0/0, un gaïacol à 65-70 0/0 ou un gaïacol à 85-90 0/0.

Il suffit pour cela de déposer une trace du produit à examiner sur la paroi d'un verre, d'y verser de l'eau distillée pour la dissoudre et d'y ajouter 2 ou 3 cc. d'une solution forte de sulfate de cuivre (environ 4 0/0) et 1 ou 2 cc. d'une solution de cyanure de potassium à 4 0/00 ; il se forme immédiatement des stries d'un précipité qui, vu par transparence, est vert émeraude pour la créosote, gris rouge avec le gaïacol pauvre, et marron pourpre avec le gaïacol riche. (Le précipité vert tourne assez rapidement au jaune).

Il suffit d'avoir vu une fois ces précipités pour reconnaître à première vue, sans terme de comparaison, la valeur approximative

du produit qu'on examine. Cette réaction, très simple et très nette, pourra peut-être rendre quelques services aux cliniciens et aux pharmaciens.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes; Th. SCHLŒSING fils (*C. R.*, t. **126**, p, 220; 17.1.98). — L'auteur décrit pour cet usage un appareil formé de deux tubes de verre de 2^{mm} à $2^{mm},5$ de diamètre intérieur et de $1^{m},10$ à $1^{m},60$ de longueur, suivant les cas. Ces deux tubes communiquent entre eux par un robinet à 3 voies situé à la partie inférieure, robinet permettant de faire communiquer soit les 2 tubes, soit chacun d'eux isolément avec un réservoir à mercure qu'on déplace verticalement selon les besoins pour aspirer ou refouler les gaz dans les deux tubes. Cet appareil fonctionne ainsi : on introduit dans l'une des branches un gaz connu, soit CO^2, dans l'autre le gaz inconnu dont on veut avoir la densité, gaz supposé plus léger que CO^2, n'exerçant pas sur lui d'action chimique et non absorbable par la potasse. On fait ensuite communiquer les deux tubes. Le gaz CO^2 plus lourd chasse en descendant le gaz inconnu et il rentre de l'air par la partie supérieure du tube qui contient CO^2, alors qu'une partie du gaz inconnu sort au contraire. On a :

$$h'd'_0 = hd_0 + (h' - h)\delta_0.$$

Ici : $d_0 = 1$, $\delta_0 = 1.529$.

On peut donc calculer d'_0 si on connaît h et h' qui représentent les distances verticales des surfaces idéales suivant lesquelles les trois gaz, air, CO^2, gaz inconnu, se touchent deux à deux, en supposant que ces gaz ne se mêlent pas. h et h' se déterminent en isolant les deux branches, adaptant à la partie supérieure de celles-ci un absorbeur à potasse, faisant passer les gaz dans ces absorbeurs et ramenant dans chaque branche les gaz restants de façon à ce qu'ils soient rigoureusement à la pression atmosphérique. Les points où s'arrêtent le niveau du mercure dans chaque branche de l'appareil permettent de déterminer h et h'. G. ANDRÉ.

Sur des causes accidentelles d'irréversibilité dans les réactions chimiques ; A. COLSON (*C. R.*, t. **125**, p. 945 ; 6.12.97). — *Décomposition des phosphates normaux par le gaz* HCl. — Du phosphate trisodique est enfermé dans un tube mince et vide ; on brise ce tube au sein d'une masse de gaz HCl ; le mercure s'élève dans le tube manométrique, il y a échauffement de la masse et formation d'une buée sur les parties froides de l'appareil. Ce dépôt de vapeur d'eau indique une transformation en acide pyrophosphorique (dont la présence a été vérifiée) de l'acide orthophosphorique initialement libéré par HCl ; donc l'un des facteurs de la réaction inverse est détruit et toute réversibilité devient impossible.

Décomposition de Ag^2SO^4 *par* H^2S *sec.* — Une ampoule contenant Ag^2SO^4 est brisée au sein d'une atmosphère de H^2S : la masse s'échauffe, le mercure s'élève dans le tube manométrique et on constate des faits qui semblent prouver qu'on se trouve en présence d'une tension de dissociation croissant avec la température. Mais, en réalité, l'augmentation de pression avec la temp. n'est pas seulement due à la réaction inverse $SO^4H^2 + Ag^2S = H^2S + SO^4Ag^2$, mais à la formation de gaz sulfureux $H^2S + (SO^4H^2)^3 = 4H^2O + 4SO^2$, réaction secondaire détruisant l'un des facteurs de la réaction et rendant impossible toute réversibilité du phénomène. G. ANDRÉ.

Sur l'oxyde phosphoreux ; A. BESSON (*C. R.*, t. **125**, p. 1032 ; 13.12.97). — On chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant, une solution concentrée de PO^3H^3 que surnage un excès de PCl^3 ; il se dégage HCl d'une façon continue. Au sein de la solution de PO^3H^3 se forme, à mesure que celle-ci s'épaissit, un corps solide jaune clair, jaune rougeâtre quand il se trouve en masse assez considérable. La réaction étant terminée, on ajoute de l'eau et il reste en suspension un corps solide rougeâtre répondant à la formule P^2O. Le mécanisme de cette réaction est sans doute celui-ci :

$$PCl^3 + PO^3H^3 = 3HCl + P^2O^3; \qquad 2P^2O^3 = P^2O + P^2O^5.$$

C'est à la formation de P^2O^5 que serait due l'apparition, à la fin de la réaction, d'un corps solide blanc et la majeure partie du dégagement de chaleur produite quand on ajoute de l'eau.

P^2O se forme encore quand on fait traverser par un courant d'air une solution de phosphore dans CCl^4. G. ANDRÉ.

Sur l'existence d'un sulfate cuivreux ; A. JOANNIS (*C. R.*, t. **125**, p. 948 ; 6.12.97). — Dans un tube, contenant une solution

de $CuSO^4$ et du cuivre déposé par électrolyse sur une lame de platine, on fait arriver de l'oxyde de carbone. Ce gaz est absorbé lentement, le cuivre disparaît de la lame de platine et la solution devient incolore. On peut remplacer le cuivre déposé sur du platine par du cuivre précipité d'une solution de $CuSO^4$ au moyen du fer ou du zinc. L'oxyde de carbone facilite la formation du sulfate cuivreux, il se combine avec lui et n'agit pas ici comme réducteur. Si on fait le vide au-dessus des solutions décolorées décrites ci-dessus, on voit, quand la pression n'est plus que de 2 à 3 millim., se former une *pellicule de cuivre* à la surface du liquide et celui-ci redevient bleu ; ce fait s'explique bien par l'existence d'une combinaison dissociable de CO avec le sulfate cuivreux. Si on envoie dans le tube de l'oxyde de carbone, la pellicule de cuivre disparaît et le liquide se décolore.

Si on fait agir CO sur une solution de $CuSO^4$ légèrement ammoniacale et contenant du cuivre, le liquide, après 2 ou 3 jours, se décolore, mais le cuivre ne semble pas dissous. Si on fait le vide au-dessus de cette solution, on extrait une grande partie de CO, la liqueur reste incolore et contient ce qui manque de CO sous forme de carbonate d'ammoniaque. C'est donc ce gaz qui a agi comme réducteur sur SO^4Cu et non le cuivre métallique. — Si, dans l'expérience précédente, on supprime le cuivre métallique, la décoloration s'effectue sous l'influence seule de CO, et la liqueur obtenue, soumise au vide, abandonne CO sans redevenir bleue.

G. ANDRÉ.

Sur la durée du pouvoir phosphorescent du sulfure de strontium; José Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. **125**, p. 1098, 20.12.97). — Les sulfures, obtenus par cinq méthodes différentes, ont été exposés à la lumière, au grand air et à l'ombre pendant 15 minutes. Ils se rangent dans l'ordre suivant de phosphorescence dans l'obscurité, en commençant par la lueur la moins intense : sulfate réduit par le charbon, sulfure obtenu par le carbonate et le soufre, sulfure obtenu par l'action de H^2S sur la strontiane, sulfure obtenu en employant la méthode de M. Verneuil pour le sulfure de calcium, sulfure obtenu en employant cette même méthode modifiée par l'auteur. La phosphorescence disparait dans le même ordre, la moins intense s'éteignant la première.

Une autre expérience, dans laquelle on prolonge pendant 1 heure l'exposition lumineuse à l'air, montre que chaque sulfure garde plus longtemps sa phosphorescence. Le temps d'exposition à la lumière pour exciter la phosphorescence doit être d'autant plus pro-

longé que cette phosphorescence est moindre dans l'obscurité : il faut 2 minutes pour le premier pour que celui-ci commence à luire dans l'obscurité, 1 minute 30 secondes pour le second, 1 minute pour le troisième, 30 secondes pour le quatrième, 1 seconde pour le cinquième. Les sulfures exposés directement aux rayons solaires donnent une phosphorescence un peu moins brillante que ceux exposés à la lumière diffuse. L'insolation augmente l'excitabilité et réduit à moins de la moitié le minimum d'exposition à la lumière diffuse. Mais ce résultat n'est pas fixe; en répétant l'expérience plusieurs fois, l'excitabilité diminue peu à peu. G. ANDRÉ.

Sur la décomposition de l'hyposulfite et du sulfite de strontium par la chaleur et la production du sulfure stroncique phosphorescent; J. B. MOURELO (*C. R.*, t. **120**, p. 126; 31.1.98). La décomposition par la chaleur de l'hyposulfite de strontium fournit un mélange de sulfate, sulfure et soufre, dont les quantités relatives dépendent de la temp. et du temps pendant lequel celle-ci agit. Au rouge vif, il se fait presque exclusivement du sulfate très peu phosphorescent. En régularisant l'action de la chaleur, on obtient un mélange de sulfate, sulfure et soufre possédant une intensité phosphorescente maxima. Le sulfite de strontium, chauffé en prolongeant l'action de la chaleur, donne uniquement du sulfate non phosphorescent; mais, en régularisant la temp., on obtient des produits phosphorescents composés de sulfure et de sulfate; l'intensité de la phosphorescence dépend de la quantité de sulfure contenu dans ce mélange. Il s'agit donc ici de quantités relativement petites de SrS dissoutes dans une grande masse de sulfate non phosphorescent. La phosphorescence persiste quand on calcine l'hyposulfite et le sulfite de strontium en présence de corps inertes non phosphorescents, tels que le sel marin. G. ANDRÉ.

Nouveau procédé d'attaque du platine. Préparation des bromoplatinates d'ammonium et de potassium; Georges MÉKER (*C. R.*, t. **125**, p. 1029; 13.12.97). — Le platine est rapidement attaqué par un mélange de sulfate d'ammonium et de bromure de potassium. Le sel rouge qui se forme alors est du bromoplatinate d'ammonium. On prépare ce sel en fondant dans une capsule de porcelaine 6 p. Am^2SO^4 vers 300°; on ajoute alors 1 p. KBr pulvérisé auquel sont incorporés du noir ou même des lames minces de platine. La masse devient rouge vif, on la coule, on la reprend par très peu d'eau, on filtre et il reste sur le filtre un pp. rouge vermillon. On dissout dans l'eau bouillante et on fait cristalliser le sel

qui à la formule du bromoplatinate d'ammonium pur. On ne transforme le platine dans cette opération que proportionnellement à son état de division. Si, au lieu de KBr, on emploie KCl, la réaction n'est pas nette : il se fait un peu de chloroplatinate mélangé de dérivés ammoniés; si on emploie KI, au lieu de KBr, il ne se fait pas d'iodoplatinate. G. ANDRÉ.

Sur de nouveaux composés des métaux de la cérite; André JOB (*C. R.*, t. **126**, p. 226; 17.1.98). — Les oxalates des métaux de la cérite se dissolvent à chaud dans HCl concentré. Cette dissolution, revenue à la temp. ordinaire, donne des cristaux qui diffèrent de l'oxalate primitif : calcinés au rouge et traités ensuite par AzO^3H, ils dégagent du chlore. L'auteur s'est d'abord occupé du sel de lanthane. Les cristaux d'oxalochlorure de ce métal répondent à la formule $(C^2O^4)^2Cl^2La^2 + bH^2O$, dans laquelle 1 moléc. d'ac. oxalique a été déplacée par 2 moléc. HCl. Ce corps est décomposé par l'eau bouillante en oxalate de lanthane insoluble et chlorure soluble. L'oxalochlorure perd son eau d'hydratation à 230°. On a préparé les composés analogues du cérium et du didyme. Il existe également des oxalobromures et des oxaloiodures.

Les oxalochlorures des métaux de la cérite présentent une propriété intéressante. Celui de lanthane ne perd pas de chlore au rouge et laisse l'oxychlorure $La^2O^2Cl^2$.

L'auteur a reconnu que les oxalates précipités d'une liqueur chlorhydrique, même diluée, retiennent encore des quantités notables d'oxalochlorure : on comprend donc pourquoi les chimistes, en calcinant les oxalates et les sulfates, aient constamment trouvé des poids atomiques différents. G. ANDRÉ.

De l'emploi du carbure de calcium pour la préparation de l'alcool absolu; P. YVON (*C. R.*, t. **123**, p. 1181; 27.12.97). — Tant que l'alcool n'est pas anhydre, il dégage, au contact de carbure de calcium, de l'acétylène. Si l'alcool est absolu, il ne se dégage pas de gaz. Pour préparer l'alcool absolu, on met dans un flacon de l'alcool à 90°, ou mieux à 95° avec 1/4 de son poids de carbure de calcium réduit en poudre grossière. Le dégagement gazeux, d'abord assez vif, se ralentit bientôt. On agite et on laisse 12 heures au repos. Il suffit ensuite de distiller l'alcool; une ou deux distillations, au plus, fournissent le corps anhydre.

G. ANDRÉ.

Sur l'aldéhydate d'ammoniaque; de FORCRAND (*C. R.*, t. **126**, p. 248; 17.1.98). — A propos des recherches récentes de M. Delé-

pine sur l'aldéhydate d'ammoniaque, l'auteur fait connaître des expériences entreprises par lui, il y a dix ans, sur les transformations de ce composé en dissolution dans l'eau. On a préparé, d'une part, un mélange d'aldéhyde et d'ammoniaque dissous (1 moléc. = 2 lit. dans chaque cas) et on a divisé ce mélange en fractions de 300 cc. qu'on a conservées en vases pleins et scellés pour les employer à époques variables. On a traité ces fractions par SO^4H^2 (1 moléc. = 4 lit.) employé en quantité équivalente. D'autre part, on a dissous dans l'eau de l'aldéhydate d'ammoniaque solide qu'on a conservé de même, et, sur la dissolution, on a fait également agir, à époques variables, l'ac. sulfurique. M. Delépine a montré que l'aldéhydate d'ammoniaque est, à l'état solide, un hydrate d'éthylidène-imine plus ou moins polymérisé, qu'il existe comme tel dans ses solutions aqueuses et que celles-ci se dépolymérisent avec le temps.

Du nombre qu'il obtient par la neutralisation au moyen de SO^4H^2 des liqueurs sus-mentionnées, M. de Forcrand conclut que, au bout de deux mois, on arrive à un état stable identique : imine simple dissoute et cela quel que soit le point de départ, c'est-à-dire qu'on agisse avec des dissolutions équivalentes d'aldéhyde et d'ammoniaque, ou bien avec une solution d'aldéhydate d'ammoniaque. De plus, dans les deux séries d'expériences, le thermomètre ne se fixe pas après la première minute, il baisse encore pendant 3 ou 4 minutes dans le 1er cas, pendant 7 à 15 dans le 2e cas, sauf dans la dernière expérience de chaque série (au bout de 50 jours) où il devient immédiatement stationnaire. Il semble donc, d'après cela, qu'il se forme partiellement au début un sulfate d'imine polymérisée, lequel est instable et se transforme graduellement en sulfate d'imine simple en absorbant de la chaleur. Or cette absorption est de plus en plus faible à mesure que la molécule de la base se simplifie ; elle devient nulle quand cette molécule est simple, soit au bout de 50 jours. G. ANDRÉ.

Sur les isocyanurates alcooliques et la formule de constitution de l'acide cyanurique ; Paul LEMOULT (*C. R.*, t. **125**, p. 869; 29,11.97). — *Isocyanurate triméthylique* $(OCAzCH^3)^3$. Chaleur de combustion moléculaire : $704^{Cal},22$ (à volume constant), $703^{Cal},8$ (à pression constante) ; chaleur de formation moléculaire : $172^{Cal},5$. — *Isocyanurate triéthylique* $(OCAzC^2H^5)^3$. Chaleur de combustion moléculaire : $1167^{Cal},83$ (à volume constant), $1168^{Cal},27$ (à pression constante) ; chaleur de formation moléculaire : $197^{Cal},9$.

La différence entre la chaleur de combustion à pression constante

de ces deux éthers est égale à $464^{Cal},5$ ou $3 + 154,8$. Ce dernier nombre se confond avec la moyenne de ceux que l'on trouve en comparant les chaleurs de combustion de deux corps homologues réguliers provenant de l'introduction d'un CH^3 lié au carbone. La différence entre la chaleur de combustion de l'isocyanurate triméthylique ($703^{Cal},8$) et celle de l'acide cyanurique (220^{Cal}) est de $483^{Cal},8$, dont le tiers est de $161^{Cal},3$. Ce nombre est supérieur à 157, lequel représente le maximum de l'augmentation de la chaleur de combustion entre deux homologues réguliers consécutifs : il en résulte que les trois groupes CH^3 ne sont certainement pas liés aux atomes de carbone de l'acide cyanurique. Le nombre $161^{Cal},3$ se rapproche au contraire sensiblement du nombre 163-164, relatif aux substitutions méthylées liées à l'azote. L'existence de semblables substitutions dans l'isocyanurate triméthylique est donc très probable, et la formule de constitution de l'acide cyanurique serait celle d'une *tricarbimide symétrique* supportant des substitutions seulement par ses atomes d'azote. G. ANDRÉ.

Sur les éthers isocyaniques et la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide; Paul LEMOULT (*C. R.*, t. **126**, p. 43; 3.1.98). — *Isocyanate de méthyle.* $O=C=Az-CH^3$. — Bout à 40°, se polymérise très facilement. Chaleur de combustion de $1^{gr} = 4718^{cal},6$; d'où on déduit la chaleur de formation moléculaire : $22^{Cal},8$.

Isocyanate d'éthyle $O=C=Az-C^2H^5$. — Bout à 60°, plus soluble que le précédent. Chaleur de combustion de $1^{gr} = 5975^{cal},6$; d'où on déduit la chaleur de formation moléculaire : 31^{Cal}.

Ces deux isocyanates sont des homologues réguliers, leur chaleur de combustion moléculaire ($268^{Cal},9$ pour le premier et $424^{Cal},2$ pour le second) présente la différence de 155^{Cal} relative à ces sortes de composés.

Etant donné la différence, égale à $34^{Cal},8$, entre la chaleur de formation de 1 mol. d'isocyanate de méthyle et la chaleur de formation de 1 mol. d'isocyanate d'éthyle, d'une part, et celle de 1/3 de mol. des produits polymérisés correspondants, d'autre part, l'auteur suppose que $34^{Cal},8$ représente le dégagement de chaleur accompagnant le phénomène qui fait passer l'ac. cyanique liquide à l'état d'ac. cyanique solide. La chaleur de formation de l'ac. cyanique liquide serait donc égale à : $55^{Cal},45 - 34^{Cal},8 = 20^{Cal},65$. Ce nombre $55^{Cal},45$ représente le tiers de la chaleur de formation de l'ac. cyanurique solide.

On admet que l'ac. cyanique est un carbimide dans lequel H est

lié à Az, la chaleur de combustion de l'ac. cyanique doit donc différer de celle de l'isocyanate de méthyle de $161^{Cal},3$; elle est donc de $269^{Cal},3 - 161^{Cal},3 = 108^{Cal},3$. On en déduirait la chaleur de formation de l'ac. cyanique liquide $+20^{Cal},8$. G. ANDRÉ.

Sur l'acétylbutyrate d'éthyle β-isopropylé et les acides diisopropylhéxènedioïques stéréoisomères; Ph. BARBIER et V. GRIGNARD (*C. R.*, t. **126**, p. 251 ; 17.1.98). — L'éther isobutylidèneacétylacétique pur (éb 104-105°, H = 12 mm.) est ajouté peu à peu et en refroidissant au malonate d'éthyle potassé en solution alcoolique. Après 24 heures, le mélange se prend en masse cristalline. L'addition d'eau sépare un liquide éthéré, insoluble dans l'eau qui, lavé, séché et distillé fournit : 1° un liquide incolore, à odeur éthérée légèrement butyrique, bouillant à 170° ; c'est l'acétylbutyrate d'éthyle β-isopropylé, lequel forme le produit principal de la réaction :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}\underset{\substack{|\\ CH<^{CH^3}_{CH^3}}}{CH}\text{-}CH^2.CO^2C^2H^5 \quad ;$$

2° un liquide bouillant à 189-191° (H = 10 mm.), de formule $C^{17}H^{28}O^7$, constituant le produit immédiat de la condensation de l'isobutylidèneacétylacétate d'éthyle et du malonate d'éthyle sous l'influence de l'éthylate de potassium :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CO^2.C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ {}^{CH^3}_{CH^3}>CH\text{-}CH<^{CH\text{-}CO^2C^2H^5}_{CH\text{-}CO.CH^3} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CO^2.C^2H^5 \end{array}$$

C'est ce produit qui, dans la réaction même, perd deux carboxéthyles et fournit le corps signalé plus haut bouillant à 170°. — En soumettant l'acétylbutyrate d'éthyle β-isopropylé à l'action de l'éthylate de sodium, les auteurs, au lieu d'obtenir l'isopropyltétrahydrorésorcine, ont recueilli un composé éthéré bouillant à 156° (H = 10 mm.) $C^{16}H^{28}O^4$; c'est l'éther de l'acide hexènedioïque diisopropylé qui s'est formé par soudure de deux mol. de β-isopropylacétylbutyrate d'éthyle avec élimination de 2 mol. de diméthylcétone. Par saponification, cet éther donne un mélange de deux acides stéréoisomériques :

$$\begin{array}{l} {}^{CH^3}_{CH^3}>CH\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\ \ \| \\ {}^{CH^3}_{CH^3}>CH\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H \end{array}$$

qui ont été séparés : 1° l'acide diisopropylhexènedioïque, cristallisé en fines aiguilles, fusibles à 156-158°; 2° l'acide diisopropylhexènedioïque, cristallisé en tables incolores, fusibles à 117-119°.

G. ANDRÉ.

Sur la neutralisation de l'acide glycérophosphorique par les alcalis, en présence d'hélianthine A et de phénolphtaléine; H. IMBERT et A. ASTRUC (*C. R.*, t. **125**, p. 1039; 13.12.97). — On sait que l'ac. phosphorique se conduit, vis-à-vis de l'hélianthine A, comme un acide monobasique et, vis-à-vis de la phénolphtaléine, comme un acide bibasique. L'acide glycérophosphorique est acide à ces deux réactifs; si à un vol. déterminé d'acide on ajoute une quantité exactement suffisante d'une solution de soude pour avoir la neutralité à l'hélianthine, on constate que le liquide est encore acide à la phtaléine et que la neutralisation n'a lieu qu'après addition d'un volume de la même solution de soude exactement égal au premier. La fonction *éther* de l'ac. glycérophosphorique n'a donc influencé que la fonction *alcoolique* de l'ac. phosphorique mise en évidence par Berthelot et Longuinine. Il est donc possible de doser exactement par l'acidimétrie l'ac. glycérophosphorique dissous dans l'eau.

G. ANDRÉ.

Chaleur de neutralisation de l'acide glycérophosphorique; H. IMBERT et G. SELUGOU (*C. R.*, t. **125**, p. 1040; 13.12.97). — La première molécule d'alcali dégage autant de chaleur que si elle agissait sur PO^4H^3 libre ($14^{Cal},9$ et 15^{Cal}; $14^{Cal},7$ dans le cas de PO^4H^3); la deuxième dégage une quantité de chaleur inférieure à la première, mais supérieure à celle que dégage une mol. d'alcali agissant sur le phosphate monométallique correspondant ($13^{Cal},7$ et $13^{Cal},8$; $11^{Cal},6$ dans le cas de PO^4NaH^2). Cette différence pourrait être due à ce que les glycérophosphates dimétalliques alcalins se dissocient moins facilement en solut. aqueuse que le phosphate disodique. La 3° moléc. d'alcali ne dégage pas sensiblement de chaleur alors que la soude, réagissant sur PO^4Na^2H, accuse l'existence d'une fonction alcool ($+ 7^{Cal},3$).

G. ANDRÉ.

Sur la préparation du gentianose; Em. BOURQUELOT et L. NARDIN (*C. R.*, t. **126**, p. 280; 17.1.98). — Les auteurs traitent la racine fraîche de gentiane par de l'alcool à 95° bouillant, pendant 20 à 25 minutes. On détruit ainsi, s'il existe, le ferment soluble capable d'hydrolyser le gentianose, lequel ne peut être alors

dédoublé : on évapore à consistance d'extrait mou. Au bout d'un temps assez long, la masse se remplit de cristaux.

Le gentianose cristallise anhydre ; il fond à 207-209°. Il est dextrogyre : $\alpha_D = +31°,25$. A. Meyer avait décrit pour ce corps le phénomène de la birotation que les auteurs n'ont pas retrouvé. Le gentianose ne réduit pas la liqueur cupro-potassique ; il devient lévogyre et réducteur après traitement par SO^4H^2 étendu.

G. ANDRÉ.

Sur une réaction particulière aux orthophénols et sur les dérivés de l'antimonyle-pyrocatéchine; H. CAUSSE (*C. R.*, t. **125**, p. 954 ; 6.12.97). — L'auteur regarde les combinaisons résultant de l'union de l'oxyde d'antimoine avec la pyrocatéchine et le pyrogallol comme dérivées d'un radical composé monoatomique : l'*antimonyle-pyrocatéchine* ou l'*antimonyle-pyrogallol* $(C^6H^4O^2{=}Sb)'$ et $(C^6H^3.OH.O^2{=}Sb)'$. Ces dérivés se comportent comme l'acide antimonieux (SbO)'OH ; l'atome d'oxygène serait remplacé par un résidu phénolique bivalent. Celui-ci fixe les halogènes pour donner des combinaisons comparables aux oxysels de l'antimoine, mais plus stables. La formation de semblables dérivés est particulière aux ortho-phénols : on peut ainsi caractériser ceux-ci et les séparer de leurs isomères. L'auteur décrit ensuite quelques dérivés de l'antimonyle-pyrocatéchine. G. ANDRÉ.

Recherches sur l'ouabaïne; ARNAUD (*C. R.*, t. **126**, p. 346 ; 24.1.98). — L'auteur a antérieurement établi l'identité de l'ouabaïne et de la strophantine du *Strophantus glaber*. L'ouabaïne peut former trois hydrates, à la temp. ordinaire, vers 30° et vers 60°. Le premier de ces hydrates correspond à 9 mol. d'eau. Laissé dans le dessiccateur, cet hydrate perd 2 mol. d'eau. L'auteur a décrit précédemment cet hydrate. Cristallisée à basse temp., l'ouabaïne est quadratique. L'hydrate qui se forme à 30° contient 4 mol. d'eau, celui cristallisé à 60° en contient 3. Le pouvoir rotatoire de l'ouabaïne en solution aqueuse à 1 0/0, est $\alpha_D = -30°,6$; à 30°, 100 cc. d'eau disssolvent 1gr,57 d'ouabaïne anhydre.

Quand on hydrolyse cette matière par les acides étendus à 100 ou 110°, elle fournit du rhamnose et une résine rouge qui est certainement un produit de polymérisation du second produit de dédoublement, comme cela arrive quand on hydrolyse la salicine. L'acide nitrique concentré fournit des dérivés nitrés amorphes, insolubles dans l'eau ; si on chauffe, il se produit de l'ac. oxalique. Ces combinaisons nitrées se rapportent au second produit de

dédoublement, car l'ac. nitrique hydrolyse certainement d'abord l'ouabaïne. L'action de l'anhydride acétique, entre 30 et 70°, donne une acétine cristallisée; la saponification de celle-ci conduit à admettre que ce corps est une *heptacétine*. G. ANDRÉ.

Acide phyllocyanique et les phyllocyanates; A. GUILLEMARE (*C. R.*, t. **126**, p. 426; 31.1.98). — L'auteur épuise des feuillages divers par une lessive de soude. L'acide phyllocyanique se sépare de cette solution au moyen de HCl dilué. Les caractères de cet acide phyllocyanique sont ceux trouvés par Frémy. L'auteur a préparé les phyllocyanates alcalins et quelques sels métalliques. G. ANDRÉ.

Fabrication de l'huile d'acétone, et en particulier de la méthyléthylcétone, au moyen des eaux de désuintage des laines; A et P. BUISINE (*C. R.*, t. **126**, p. 351; 24.1.98). — L'*huile d'acétone* est cette matière complexe que laisse la distillation de l'acétate de chaux quand on a enlevé l'acétone pure. Les auteurs ont montré antérieurement que les eaux de désuintage des laines peuvent fournir abondamment les acides gras volatils qui concourent à la formation de l'huile d'acétone. Les acides gras, isolés des eaux de désuintage, sont saturés de chaux; les sels sont distillés. Par rectifications successives, on sépare du liquide qui distille plus de 60 0/0 de méthyléthylcétone. Le rendement en huile d'acétone est de 15 lit. env. par mèt. cube d'eau de désuintage à 11° B. L'huile d'acétone est un dénaturant très efficace de l'alcool.

G. ANDRÉ.

Sur l'oxydation des ammoniaques composées par les ferments du sol; E. DEMOUSSY (*C. R.*, t. **126**, p. 253; 17.1.98). — L'auteur, supposant que la matière azotée de la terre végétale doit renfermer, outre la fonction *amide*, la fonction *amine*, recherche comment se comportent les amines lorsqu'elles sont mises en présence des ferments de la terre arable. Il constate que la monométhylamine donne, dans ces conditions, d'abord de l'ammoniaque : on voit ultérieurement apparaitre les acides nitreux et nitrique. La triméthylamine se transforme plus lentement en ammoniaque à cause de la complexité de sa molécule, d'une part, et de son action nocive sur les ferments du sol, d'autre part. La transformation de l'aniline, de la pyridine, de la quinoléine est extrêmement lente, elle demande plusieurs mois. Cette transformation a lieu *par oxydation*, car celle-ci ne se fait plus lorsqu'on maintient les cultures

dans le vide. L'ammoniaque ainsi formée passe à l'état d'acides nitreux et nitrique. La transformation est d'autant plus lente que la molécule de l'amine est plus complexe. G. ANDRÉ.

Sur la fixation des enzymes par la fibrine; Stanislas de SZUMOWSKI (*Arch. de physiol.*, 5e série, t. **10**, p. 160). — La fibrine, plongée dans une solution aqueuse d'enzymes, pepsine, trypsine, labferment, diastase du malt, invertine, émulsine, maltase, ptyaline, absorbe une partie de l'enzyme contenue dans la liqueur. Cette propriété appartient à la fibrine crue, à la fibrine coagulée dans l'eau bouillante, à la fibrine conservée dans l'alcool fort ou dans la glycérine, à la fibrine desséchée à 100°, à la fibrine gonflée par les acides.

La fibrine peut fixer les enzymes dans leurs solutions aqueuses, dans leurs solutions salines, dans leurs solutions glycérinées : ceci est important, car il sera possible, au moyen de la fibrine, d'extraire des enzymes de liqueurs dans lesquelles leur présence est masquée par des substances salines ou autres.

Lorsqu'on fait agir sur une substance transformable de la fibrine chargée de l'enzyme correspondante, on constate que la puissance diastasique de cette fibrine va en décroissant, au fur et à mesure qu'elle agit. Cette diminution rapide du pouvoir diastasique de la fibrine chargée d'enzyme peut aisément se comprendre si l'on tient compte de ce fait que la fibrine chargée d'enzyme cède une partie de cette enzyme aux liqueurs dans lesquelles elle est plongée. Ce passage de l'enzyme de la fibrine dans les liqueurs réussit bien avec l'eau, mal avec la glycérine, fait d'autant plus inattendu que la glycérine est considérée comme un dissolvant de choix des enzymes.

La fibrine possède la propriété de fixer simultanément plusieurs enzymes. La fibrine chargée d'enzyme peut être conservée dans l'alcool sans perdre les propriétés d'enzymes qu'elle a acquises.

ARTHUS.

Sur un ferment de la cellulose; V. OMÉLIANSKI (*C. R.*, t. **125**, p. 970; 6.12.97). — L'auteur a réussi, il y a deux ans, à isoler un bacille faisant fermenter la cellulose pure.

La fermentation se produit en introduisant quelques grammes de papier de Suède mêlés de craie dans des fioles à long col entièrement remplies par une solution minérale appropriée qu'on ensemence d'un peu de limon ou de terre riche en débris végétaux : la fermentation se déclare au bout de six à dix jours à 35° avec dégagement gazeux.

Le bacille, à l'état jeune, constitue des bâtonnets droits, ténus, de 0,3 à 0,5 μ de large et de 4 à 8 μ de longueur. A un état plus avancé, ils portent à un des bouts un renflement à peine marqué, ovale, puis rond, qui contient alors la spore ronde qui le remplit entièrement. Celle-ci peut supporter un chauffage de 25 minutes à 90° sans périr. Ce bacille ne bleuit l'iode à aucun de ces états et ne présente donc pas le signe caractéristique des soi-disant *amylobacters*. La fermentation de la cellulose dans un milieu minéral est facile à mettre en train ; sa durée, rapportée à un poids donné de papier, est très variable. Le dégagement gazeux consiste en $CO^2 + H$; les produits formés sont les acides acétique et butyrique normal sans traces d'acides fixes. La fermentation décrite ci-dessus rentre dans le cadre des fermentations dites *butyriques*.

G. ANDRÉ.

Sur la fermentation cellulosique; V. OMÉLIANSKI (*C. R.*, t. **125**, p. 1131 ; 20.12.97). — L'auteur a décrit antérieurement les principaux caractères d'un ferment de la cellulose pure. Cette fermentation cellulosique est caractérisée par la formation d'acides gras représentant 70 0/0 de la cellulose initiale, tandis qu'il se dégage 30 0/0 environ du produit initial sous forme de gaz. L'expérience a duré 13 mois. Les gaz consistent en CO^2+H; il ne s'est pas fait de CH^4. La fermentation forménique semble due à un bacille spécial, différent de celui décrit par l'auteur. G. ANDRÉ.

Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore; Ad. CARNOT (*C. R.*, t. **126**, p. 187 ; 17.1.98). — La méthode que propose l'auteur est fondée sur les réactions suivantes : Etant donné un mélange de chlorures, bromures, iodures en dissolution, l'addition d'ac. sulfurique chargé de vapeurs nitreuses peut déplacer entièrement l'iode à froid sans agir sur les chlorures et bromures. L'iode mis ainsi en liberté est traité par CS^2 et enlevé : on le dose au moyen de l'hyposulfite de sodium. On ajoute ensuite au liquide primitif de l'ac. sulfurique et de l'ac. chromique; le brome n'est que partiellement déplacé à froid, mais il l'est totalement à 100°. Après refroidissement, on extrait ce brome par CS^2 et on le dose en traitant d'abord par l'iodure de potassium, puis par l'hyposulfite. Les chlorures demeurent inaltérés, on y dose le chlore par le nitrate d'argent.

G. ANDRÉ.

Dosage de l'antimoine par voie volumétrique; H. CAUSSE (*C. R.*, t. **125**, p. 1100; 20.12.97). — Le procédé que préconise

l'auteur ramène le dosage de l'antimoine à une détermination d'iode. Lorsque l'acide antimonieux, libre ou combiné, est mis en présence d'acide iodique, celui-ci est détruit. L'ac. antimonieux passe à l'état d'ac. antimonique tandis qu'une quantité d'iode, proportionnelle au poids d'acide iodique décomposé, est mise en liberté d'après l'équation :

$$5Sb^2O^3 + 2I^2O^5 = 5Sb^2O^5 + 2I^2.$$

Ce procédé est applicable à l'antimoine, à l'oxyde ou à ses combinaisons. Il faut seulement éliminer tous les acides ayant une action sur l'ac. iodique tels que les hydracides, SO^2,H^2S ; on y parvient en passant par le sulfure que l'on ramène à l'état d'oxyde. Il n'est pas indispensable que celui-ci soit dissous. Cependant, pour que l'oxydation ait lieu d'une façon régulière, il vaut mieux le transformer en émétique. G. ANDRÉ.

Sur le dosage de l'acidité urinaire; H. JOULIE *(C. R.*, t. **125**, p. **1129**; 20.12.97). — L'auteur détermine l'acidité de l'urine en saturant celle-ci par le sucrate de chaux au lieu d'employer la soude ou la potasse. Cette solution de sucrate (renfermant au litre 2^{gr},8 de chaux) ne peut se carbonater à l'air sans se troubler : si donc son titre vient à changer, on en est averti; on filtre et on prend de nouveau le titre. De plus, l'acidité urinaire étant due, au moins en grande partie, au phosphate monosodique, le titrage au sucrate n'exige l'emploi d'aucun réactif coloré. Quand les acides libres et le phosphate sont saturés de chaux, un excès de celle-ci, si petit qu'il soit, détermine une précipitation de phosphate tricalcique insoluble qui trouble la limpidité de l'urine : celle-ci doit être au préalable parfaitement claire. On a donc un moyen très simple de saisir la fin de la réaction. G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité de chimie organique d'après les théories modernes; par **M. A. BÉHAL,** professeur agrégé de l'Ecole de pharmacie. Publié chez O. Doin, 8, place de l'Odéon.

Voilà un bon livre, disais-je en parlant du premier volume du *Traité de chimie organique*, de M. Béhal; voilà un excellent livre, dirai-je en rendant compte du second volume.

La chimie organique, après le vigoureux élan que lui donnèrent ses grands réformateurs, Laurent et Gerhardt, a marché de conquêtes en conquêtes; le nombre des espèces chimiques s'est considérablement accru et des fonctions chimiques nouvelles ont été caractérisées. Depuis le jour où Gerhardt donna au monde savant son admirable traité, la chimie organique a abordé la question si longtemps regardée comme insoluble, la détermination de la position relative des atomes dans la molécule. Avec Cooper et Kékulé, elle a établi dans le plan les rapports des atomes entre eux, puis, avec Lebel et Van t'Hoff, elle s'est efforcée de les établir dans l'espace.

La discussion des formules de constitution, les recherches entreprises pour apporter à chacune de nouvelles preuves expérimentales ont suscité des découvertes incessantes qui ont à leur tour engagé les chimistes dans des voies encore inexplorées.

Comment, dans cette immense quantité de faits, comment, dans cette série d'hypothèses particulières de détail, pourra se reconnaître le travailleur qui veut entreprendre les recherches de la chimie organique? Lui faudra-t-il, sur une seule question, aborder l'étude d'une foule de mémoires avant d'arriver à la conclusion la plus récente?

Il n'existait, avant le livre de M. Béhal, aucun livre qui permît d'arriver rapidement à cette connaissance. L'excellent livre de Beil stein, outre qu'il est écrit dans une langue étrangère, qui n'est pas à tous familière, n'est pas un livre de chevet, c'est un précieux compagnon du laboratoire, indispensable au chercheur qui y trouve immédiatement pour chaque corps les modes d'obtention, de préparation, ses réactions principales, ses constantes physiques, sa bibliographie.

Mais s'il s'agit d'apprendre la chimie organique, non dans ses détails (que personne ne saura jamais, du reste), mais dans ses méthodes, son mode de raisonnement, son esprit, ses théories, il suffit de connaître les têtes de séries, les types, chaînes, noyaux ou formules générales auxquels se rattache chaque série, d'en étudier les termes principaux, de savoir comment on les prépare, par quelles formules de constitution on s'efforce de les représenter, formules qui sont des sortes d'équations contractées où l'on voit, jusqu'à un certain point, la genèse du corps et ses dédoublements probables.

C'est dans cette pensée que M. Béhal a rédigé le cours qu'il fait depuis plusieurs années à l'Ecole de pharmacie et son livre est

bien nommé : *Traité de chimie organique d'après les théories modernes.*

Le premier volume ayant été consacré à la série grasse, le second volume comprend ce que l'on appelait autrefois la série aromatique, ce que l'on appelle aujourd'hui la *série cyclique*, à cause de l'aspect des formules qui servent à en représenter les termes et qui constituent une figure polygonale par l'enchaînement des atomes disposés en cercle; ainsi la théorie de la benzine de Kékulé nous amène à la représenter sous la forme d'un hexagone dont les six sommets sont occupés par des groupes CH, les lignes qui indiquent les atomicités représentant les côtés de l'hexagone.

C'est cette chaîne benzénique qu'il étudie d'abord, soit seule, soit avec ses appendices, ses chaînes latérales, passant en revue successivement les carbures, les dérivés chlorés, bromés, nitrés, phénoliques, amidés, les alcools, aldéhydes, cétones, hydrazines, corps azoïques, etc. Les dérivés benzéniques, l'ancienne série aromatique, occupe plus de la moitié de ce gros volume.

Mais depuis que le cycle benzine a été établi, on a reconnu qu'un grand nombre de corps constituent des chaînes fermées, les uns correspondant à des produits d'hydrogénation du noyau hexagonal benziné, les autres renfermant des noyaux pentagonaux, comme les termes de la série pentaméthylénique.

Dans ces chaînes cycliques, les mailles de la chaîne sont toutes formées par le carbone; il est d'autres chaînes dans lesquelles un des maillons, carboné par exemple, de la série benzénique ou hydrobenzénique peut être remplacé par de l'oxygène ou du soufre, d'autres fois par l'azote comme dans la pyridine, ou le groupe AzH comme dans la pipéridine, puis viennent les chaînes complexes comme la quinoléine; à ces bases *pyridine* et *quinoléine* se rattachent la plupart des alcaloïdes naturels.

Pour indiquer suffisamment l'importance de tous les chapitres de ce livre, il faudrait donner au lecteur le texte de la table des matières.

Le livre de M. Béhal est, à mon avis, indispensable à tous les chimistes; pour moi, je le garde sans cesse sur ma table; je l'ouvre fréquemment, j'en lis des pages avec grand intérêt et surtout avec grand profit.

En écartant tous les détails inutiles, M. Béhal nous dit sur chaque série ce qu'il importe le plus de savoir : style précis, méthode rigoureuse d'exposition, discussion claire des formules rationnelles : toutes ces qualités font du livre de M. Béhal un livre qui

honore notre pays et qui, du reste, a déjà reçu du public scientifique un accueil justement mérité. ED. GRIMAUX.

Annales de brasserie et de distillerie, *Revue des industries de la fermentation*, publiées sous la direction de M. **A. FERNBACH**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur.

Le *Bulletin de la Société chimique*, déjà surchargé des extraits des mémoires étrangers, tend à se cantonner dans le champ déjà trop vaste des recherches de chimie pure. Mais les limites de ce champ sont-elles nettement établies, et le chimiste, quelque désir qu'il ait de ne se donner qu'aux études spéculatives, n'est-il pas appelé à chaque instant à faire des incursions dans les champs voisins de la chimie biologique et de la chimie industrielle?

Aucune revue ne peut être aujourd'hui assez vaste pour rendre compte des efforts que l'activité chimique tente dans toutes les directions, et celui qui veut assister au spectacle que celle-ci lui prépare, doit s'entourer de revues techniques. Les *Annales de brasserie et de distillerie*, qui paraissent aujourd'hui à la librairie J.-B. Baillière, sous le couvert d'un titre limité, mettent le lecteur au courant des travaux faits dans toutes les industries de la fermentation alcoolique.

M. Auguste Fernbach a su, grâce à ses travaux et à la direction scientifique, qu'il a, pendant cinq ans, donnée au journal *la Bière*, imposer sa compétence en matière de brasserie et de distillerie. En prenant aujourd'hui la direction de ces *Annales*, il accepte les lourdes obligations que lui impose M. Duclaux dans sa préface « de prêcher la théorie, en ne dédaignant pas la pratique, et d'établir entre ces deux piédroits de tout édifice industriel, des liaisons qui les consolident l'un et l'autre ».

Ces *Annales* renfermeront, à côté de mémoires et d'articles originaux, une revue complète des travaux parus en France et à l'étranger, une série de notes rédigées pour le praticien, et enfin l'analyse des brevets français et étrangers relatifs à la brasserie et à la distillerie. L. LINDET.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 FÉVRIER 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BONJEAN (Edmond), chef du laboratoire du Comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 20, boulevard Montparnasse;

M. DIMITRI (Georges), premier préparateur au laboratoire du Comité consultatif d'hygiène de France (ministère de l'Intérieur), 13, rue du Val-de-Grâce;

M. PILLET (Louis), 16, rue Saint-Merri;

M. BARACHE, interne en pharmacie, hôpital temporaire d'Aubervilliers.

Sont nommés membres non résidents :

M. MARSTON TAYLOR BOGERT, A. B. Ph. B., Instructor in Organic Chemistry, Columbia University, New-York City;

M. STEPAN MIGUIRDITCHIAN, pharmacien, à Brousse (Turquie d'Asie).

Est proposé pour être membre résident :

M. le D[r] J. LE GOFF, 48, boulevard Saint-Germain, présenté par MM. GAUTIER et MOISSAN.

M. le Président annonce qu'il a reçu de M. le professeur A. Partheil une circulaire qui a pour but de recueillir des souscriptions pour élever un monument à Auguste Kékulé.

M. le Président invite les membres de la Société qui désirent souscrire à donner avis de leur souscription à M. le Secrétaire général.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le deuxième volume du *Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique*, de M. P. Duhem ;

Deux volumes de la *Petite Encyclopédie pratique de Chimie industrielle*, de F. Billon : *Soufre et dérivés, Soudes et potasses;*

Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen Praktische anwendungen, du Dr H. Landolt (2e édit.) ;

L'Analyse des beurres par la détermination de la température critique de dissolution, par L. Crismer ;

Températures critiques de dissolution, par L. Crismer ;

Températures critiques de dissolutions en tubes ouverts ; applications à l'analyse du beurre, par L. Crismer ;

Une note en anglais sur les propriétés du fluor liquide, de MM. Moissan et James Dewar, contenant les figures des différents appareils utilisés dans ces essais ;

Le *Bulletin international de l'Académie des sciences de Cracovie ;*

Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, de Auguste Fernbach.

M. Gautier réclame contre la traduction infidèle d'une phrase d'un mémoire de M. Fischer, relative à un travail de M. Gautier *sur la synthèse de la xanthine et des corps xanthiques en partant de l'acide cyanhydrique* et paru dans le *Bulletin* du 20 février 1898 (p. 219) et envoie, à ce propos, une note au *Bulletin*.

M. Blaise a déterminé les vitesses et les limites de l'éthérification des acides succinique et diméthylsuccinique dissymétrique. Il a trouvé que ce dernier acide s'éthérifiait moins vite que l'acide succinique mais avait même limite d'éthérification.

M. Charon a préparé le produit de condensation de l'aldéhyde crotonique et de l'acide cyanacétique. Cette réaction, étudiée tout d'abord par M. Fiquet avec les aldéhydes aromatiques et l'aldéhyde éthylique, marche également bien avec l'aldéhyde crotonique.

On obtient un composé cristallisé, souillé par une matière résineuse brune. Ce corps, chauffé, perd de l'acide carbonique. Le nitrile obtenu, saponifié avec la potasse aqueuse, donne un sel de potassium très soluble à chaud mais qui cristallise de la liqueur alcaline par refroidissement. Ce sel, décomposé par un acide et repris par l'éther de pétrole, abandonne un acide solide cristallisé qui n'est autre que l'acide sorbique :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH.$$

On obtient encore cet acide dans d'autres conditions. On peut l'extraire des résines de la préparation de l'aldéhyde crotonique.

On obtient également, dans la préparation de l'aldéhyde crotonique, un composé aldéhydique en C^6, déjà signalé par Kékulé.

Ce composé d'odeur rappelant à la fois l'aldéhyde benzylique et l'aldéhyde cinnamique quand il est pur, se résinifie à l'air en prenant l'odeur caractéristique de résine d'aldol. Il donne, avec la phénylhydrazine, une hydrazone cristallisée. Oxydé par l'oxyde d'argent, ce produit donne également de l'acide sorbique ; c'est donc bien l'aldéhyde correspondant.

L'auteur poursuit l'étude de ces deux composés.

M. Simon indique une réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine qui semble appartenir exclusivement à ses dérivés de substitution dans le noyau aromatique.

La solution phénylhydrazinique, chauffée avec la triméthylamine et le nitroprussiate de sodium, donne une belle coloration bleue s'exagérant par addition de potasse.

Cette réaction permet de déceler facilement 1/10000e de phénylhydrazine, seule ou combinée aux acides.

M. Delépine a étudié l'hydrocinnamide et établi que cette substance se rattache au groupe des glyoxalidines isomères des hydramides. L'hydrocinnamide cristallise avec 1/2 H^2O ; d'où résulte la non-existence du corps $C^{54}H^{51}Az^5$, signalé par M. Peine.

MM. Flatau et Labbé ont étudié l'essence de Portugal et y ont caractérisé, à côté d'une grande proportion de limonène, de petites quantités de citronnellal et d'un aldéhyde encore inconnu à odeur caractéristique d'orange et aussi 2 0/0 environ de l'éther d'un acide dont ils ont analysé les sels de baryum et d'argent.

M. Riban présente un mémoire de MM. A. Villiers et M. Bertault, intitulé : *Recherches sur le lait, détermination du mouillage.*

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 23 MARS 1898.

Présidence de M. Haller.

M. Klobb a continué l'étude d'un dérivé qu'il avait obtenu en faisant réagir soit l'aniline, soit la phénylcarbimide sur l'acide

phénylbutanonoïque C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CO^2H et qui répond à la formule brute $C^{16}H^{13}AzO$. D'après son mode de formation, il pouvait être considéré comme résultant de la soustraction de 1 mol. d'eau à 1 mol. d'anilide :

$$(C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COAzHC^6H^5) - H^2O = C^{16}H^{13}AzO$$

et on pouvait lui attribuer la formule

$$C^6H^5\text{-}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}Az\text{-}C^6H^5$$

(liaison entre le C portant C^6H^5 et Az)

qui est celle d'une diphénylpyrrolone. On peut l'obtenir, en outre, en traitant cette anilide par d'autres agents déshydratants tels que le chlorure d'acétyle. Mais la détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le phénol montre que ce corps a une formule double. On a trouvé 469 et 462; la formule $C^{32}H^{26}Az^2O^2$ correspond à 470. Il était intéressant de voir ce qui se passerait avec un acide phénylbutanonoïque substitué tel que

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H.$$

Avec l'aniline, en tube scellé, à 150°, on obtient : 1° une anilide C^6H^5-CO-CH^2-CH(CH^3)-$COAzH^6H^5$; 2° un dérivé $C^{17}H^{15}AzO$ qui diffère de l'anilide par 1 mol. d'eau en moins et cristallise en beaux prismes clinorhombiques. La phénylcarbimide ne donne pas d'anilide, mais seulement le corps $C^{17}H^{15}AzO$. La détermination du poids moléculaire dans le benzène a donné pour ce dernier le chiffre 240 ; la formule $C^{17}H^{15}AzO$ exige 249. Ce corps est donc la méthyldiphénylpyrrolone :

$$C^6H^5\text{-}C{=}CH\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}Az\text{-}C^6H^5.$$

(liaison entre le C portant C^6H^5 et Az)

Par ébullition avec HCl concentré, il y a régénération de l'acide primitif et de l'aniline, comme pour le corps $C^{32}H^{26}Az^2O^2$; il est à remarquer que ce dernier est coloré, tandis que la pyrrolone $C^{17}H^{15}AzO$ est incolore. D'après cela, on peut attribuer au corps jaune $C^{32}H^{26}Az^2O^2$ la constitution :

$$C^6H^5\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$$
$$\|$$
$$C^6H^5\text{-}C{=}CH\text{-}C\text{-}CO\text{-}Az\text{-}C^6H^5$$

(liaison entre le C portant C^6H^5 et Az dans la seconde ligne)

En effet, la soudure des 2 molécules d'anilide se faisant entre un groupe CO et un groupe CH^2 en position α, on comprend l'impos-

sibilité d'obtenir un pareil dérivé avec les acides phénylbutanonoïques substitués en α et répondant à la formule générale $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(R)\text{-}CO^2H$.

M. MULLER expose une nouvelle méthode pour suivre et calculer la vitesse des réactions *limitées*. Au lieu de considérer la somme algébrique des vitesses des deux réactions opposées, il ne se sert que de la *limite*. La limite l est, en effet, la quantité transformable au temps zéro, c'est-à-dire la véritable masse active au début de la réaction ; on peut donc raisonner sur cette limite comme sur la masse active dans les réactions non réversibles. Toute réaction limitée est ainsi ramenée au premier ordre ; sa vitesse est donnée par la formule *simple :*

$$\frac{dx}{d\theta} = k(l - x),$$

x représentant la quantité transformée au temps θ, k étant constant pour une température donnée. Quand la réaction limitée est du premier ordre, les deux façons de concevoir le phénomène se confondent. Il n'en est plus de même lorsque la réaction est du second ordre. On a pu vérifier la formule (1) sur deux réactions dues à MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (1) et sur les expériences toutes récentes de M. Knoblauch (2). L'auteur se propose d'effectuer de nouvelles expériences qui permettront de juger du degré de généralité de la formule (1).

M. FÉRÉE prépare l'amalgame de tungstène en électrolysant une solution d'acide tungstique dans l'acide fluorhydrique. Il obtient un amalgame pâteux qui, par distillation dans le vide, donne du tungstène pyrophorique. Ce métal devient incandescent à froid dans l'oxyde azotique et l'acide sulfureux ; il se forme de l'azoture et du sulfure de tungstène. Chauffé légèrement, le tungstène pyrophorique est porté au rouge dans un courant d'oxyde de carbone ou d'acide sulfhydrique.

M. C. RICHARD, en faisant l'analyse d'un minium qu'il traitait par l'acide azotique et l'alcool, a obtenu en quantité assez notable un sel cristallisant en tables hexagonales nacrées et qui n'est autre que l'oxalo-nitrate de plomb normal $C^2O^4Pb.(AzO^3)^2Pb.2H^2O$ déjà obtenu par un autre procédé (3).

(1) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. **66**, p. 94 ; 1862.
(2) *Zeit. physik. Ch.*, 1897, t. **22**, p. 574 et 276 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **18**, p. 818.
(3) *Dict. de Wurtz*, t. **2**, 1re partie, p. 679.

M. GRÉGOIRE DE BALLEMONT a étudié, sur les conseils de M. Haller, l'action du formiate d'amyle à 100° sur l'éther cyanacétique sodé sec et a isolé, en reprenant le produit de la réaction par l'eau et traitant par le chlorure de baryum le dérivé sodé brut ainsi obtenu, un sel bien cristallisé qui peut être considéré comme étant le sel de baryum du formylcyanacétate d'amyle. Il y a donc eu à la fois formation, suivant la réaction de Claisen, d'éther formylcyanacétique, et substitution du radical éthyle par le radical amyle :

$$\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle Na}{CAz\text{-}CH}\text{-}COOC^2H^5 + HCOOC^5H^{11} = \underset{\displaystyle \|\atop \displaystyle CHONa}{CAz\text{-}C}\text{-}COOC^5H^{11} + C^2H^5OH.$$

Pour confirmer cette interprétation, l'auteur a également fait réagir le formiate d'amyle sur le cyanacétate d'amyle et a obtenu de la même façon un sel de baryum identique au précédent. Le sel d'argent s'obtient par double décomposition du sel de baryum avec l'azotate d'argent ; c'est une poudre blanche cristalline peu soluble dans l'eau froide, qui cristallise de ses solutions aqueuses chaudes en petites aiguilles groupées en mamelons. L'auteur se propose de poursuivre cette étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 51. — Sur quelques phénomènes de transposition produits par l'acide iodhydrique à haute température; par M. G. BLANC.

L'acide iodhydrique est un réducteur très puissant, fréquemment employé quand il s'agit d'opérer des réductions difficiles (transformation des cétones, alcools, amines, dérivés halogénés, en carbures, saturation des doubles liaisons des carbures, etc.).

Mais son rôle ne se borne pas là. Il produit, en outre, des phénomènes de transposition moléculaire fort curieux dont je vais citer quelques exemples.

Ainsi, quand on fait agir l'acide iodhydrique fumant, en tubes scellés, à une température supérieure à 200°, comme il est d'usage en pareil cas, sur les dérivés halogénés des carbures, on obtient, non seulement le carbure correspondant, mais aussi un produit de

transposition moléculaire. Dans certains cas, le second est seul présent dans les produits de la réaction.

Par exemple l'heptaméthylène iodé (iodure de subérylène) fournit, à la température de 250°, uniquement de l'hexahydrotoluène (1).

Suivant les circonstances, on observe des ruptures suivies de fermetures de chaînes, constituant un passage de la série du cyclohexane à celle du cyclopentane.

C'est ainsi que le toluène donne, à côté de l'hexahydrotoluène, le méthylpentaméthylène (2).

Le xylène fournit par le même mécanisme du diméthylpentaméthylène ; mais on constate, de plus, la présence de toluène et de benzène (3).

L'hexaméthylène amine et l'hexaméthylène chloré donnent du méthylpentaméthylène (4).

Enfin, avec le pseudocumène, on obtient le triméthylhexaméthylène et le tétraméthylpentaméthylène (5).

Il ressort nettement des travaux de M. Markownikoff, que l'action de l'acide iodhydrique a pour effet, non seulement de changer la nature du noyau, mais encore de transposer, après scission préalable, les divers groupes CH^3 autour de ce noyau. Parfois, la soudure après scission ne s'opère pas et on constate le manque total ou partiel de ces groupes.

La réaction, effectuée avec un énorme excès d'acide iodhydrique (1 cc. de carbure pour 30 cc. d'acide) donne toujours, en dernière analyse, un noyau pentaméthylénique.

Ce résultat pouvait être prévu. On sait, en effet, que le noyau pentagonal est la forme stable des chaînes cycliques saturées, le noyau hexagonal n'étant stable lui-même que dans la série benzénique, grâce à la symétrie de la molécule.

On conçoit donc bien que, suivant les conditions dans lesquelles on se place (température, durée de chauffage, quantités relatives de réagissants), tel ou tel produit dominera, qui, dans d'autres conditions, fera absolument défaut. Il résulte de là qu'il est parfaitement inutile de compter sur une réaction aussi brutale pour trancher des questions de structure.

Néanmoins, quand on a affaire à une molécule simple, on peut

(1) Markownikoff, *D. ch. G.*, t. 30, p. 1214.
(2) *Ibid.*
(3) *Ibid.*
(4) Markownikoff, *D. ch. G.*, t. 30, p. 1222.
(5) Markownikoff, *D. ch. G.*, t. 30, p, 1214.

obtenir de bons résultats par cette méthode qui, du reste, a été maintes fois employée.

Mais lorsqu'il s'agit d'un composé à édifice moléculaire compliqué, on n'a plus le droit de tirer aucune conséquence des résultats expérimentaux.

Cette conclusion, légitimée par les quelques exemples que nous avons donnés, est, *a fortiori*, applicable lorsque la molécule du corps étudié est, de par sa nature, sujette à des phénomènes de migrations, qui se produisent sous l'influence d'agents, qui ne sont d'ordinaire pas coutumiers du fait.

Le camphre et ses dérivés rentrent au premier chef dans cette catégorie de composés. On a étudié sur eux l'action de l'acide iodhydrique, mais la plupart des auteurs ont constaté des résultats sans en tirer aucune conclusion. Malheureusement quelques-uns, fort peu nombreux, du reste, ont voulu interpréter les leurs et en déduire des constitutions. Nous savons à présent quelle est la valeur qu'il faut accorder à de pareilles déductions.

Pour mieux appuyer ce que j'avance, je citerai une expérience qui montre, en outre, que l'acide iodhydrique, lorsqu'il n'est pas employé en quantité considérable, peut produire les phénomènes les plus inattendus.

J'ai étudié, dans le laboratoire de M. Bürcker, l'acide $C^{15}H^{20}O^{2}$, que l'on obtient par l'action du benzène sur l'anhydride camphorique en présence du chlorure d'aluminium (1).

Ce corps est représenté par le schéma probable

$$
\begin{array}{ccc}
 & C^6H^5 & \\
 & | & \\
 & C(OH) & \\
CH^2 & & CO \\
CH^2 & & CH^2 \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & C^3H^7 &
\end{array}
$$

J'ai des raisons pour penser que cette formule de constitution n'est pas exacte et je reviendrai sur ce sujet en temps utile ; mais, pour le moment, je ne m'occuperai que de l'action de l'acide iodhydrique sur cet acide.

On prépare des tubes scellés contenant 10 gr. de ce produit et 20 cc. d'acide iodhydrique ($D = 2$). On chauffe progressivement

(1) Bürcker, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 901.

5 h. à la température de 100°, 5 h. à 150°, 5 h. à 200° et 5 h. à 210-220°.

A l'ouverture des tubes, on constate un peu de pression principalement due à de l'acide carbonique et à une trace d'oxyde de carbone.

On réunit le contenu de plusieurs de ces tubes; et celui-ci se sépare en deux portions. La couche supérieure contient les carbures fortement colorés en brun par de l'iode. La couche inférieure est formée d'une solution d'iode dans l'acide iodhydrique.

On décante la couche supérieure, on l'agite avec une solution de soude, on la sèche sur du chlorure de calcium et on la distille.

Il ne passe rien avant 215°. On recueille la 1/2 du produit de 215 à 225, enfin l'autre moitié de 225 à 270. Il reste une petite quantité d'une matière résineuse.

La portion bouillant de 215 à 225 se solidifie entièrement dans le récipient. Le produit convenablement purifié et cristallisé dans l'alcool étendu se présente sous la forme de lamelles transparentes très brillantes, se sublimant avec la plus grande facilité et d'une odeur très caractéristique de naphtalène.

Il fond à 79-80°. Le dérivé picrique, qui est en très belles aiguilles jaunes, fond à 149°.

Analyse. — Matière, $0^{gr},1385$; acide carbonique, $0^{gr},474$; eau, $0^{gr},0798$ — Calculé pour $C^{10}H^{8}$: C, 93,75 ; H, 6,25 — Trouvé : C, 93,35; H, 6,40.

L'identité est complète.

Quant à la portion bouillant 225-270, elle n'a pas été étudiée, mais elle constitue très probablement un mélange de carbures inconnus et d'homologues supérieurs du naphtalène.

On peut donc dire que le naphtalène est le produit principal, puisqu'on en obtient 40-50 0/0 du poids des carbures produits. C'est un assez bon rendement, car, dans les réactions de ce genre, tout le monde sait qu'il n'est pas toujours aisé d'isoler quelque chose de net, et en quantité notable.

Je ne discuterai pas ce résultat qui, soit qu'on s'appuie sur la constitution proposée par M. Burcker et basée sur la formule de M. Friedel, soit sur tout autre constitution, basée sur les formules de M. Tiemann ou de M. Bredt, est complètement extraordinaire.

L'acide iodhydrique a agi non seulement comme agent de multiples transpositions, mais comme *déshydrogénant.*

L'acide que j'ai employé était, d'ailleurs, presque incolore et exempt par conséquent d'iode libre.

D'autre part, le chauffage progressif a simplement pour but d'éviter la rupture des tubes et la formation de résines, car si on chauffe pendant une seule journée à 220°, on arrive aux mêmes résultats, mais le rendement est très notablement diminué.

Cet exemple, ainsi que les expériences de M. Markownikoff, montrent clairement que, dans la série du camphre et de ses dérivés, toutes les indications qu'on peut retirer de l'application d'une telle méthode, n'ont absolument aucune valeur.

N° 52. — Combinaisons des acides chromique et titanique; par M. BLONDEL.

L'acide chromique, en solution concentrée, dissout l'acide titanique. La facilité de la dissolution dépend tout d'abord du mode de préparation de l'acide titanique, mais aussi du degré de concentration de l'acide chromique et de la température. Dans les conditions les plus favorables, un équivalent d'acide chromique peut dissoudre un équivalent d'acide titanique.

Une telle dissolution est décomposée par la dilution qui, faite progressivement, précipiterait des produits de plus en plus riches en acide titanique. L'élévation de la température facilite ou rend plus profonde la décomposition.

La composition du précipité varie en définitive avec la proportion relative des trois éléments : acide chromique, acide titanique, eau, et avec la température; il faut, pour avoir un composé pur, exempt de tout mélange, se placer dans des conditions spéciales :

C'est ainsi qu'une dissolution concentrée de 1 p. de TiO^2 dans 4 p. de CrO^3 :

1° Etendue de 8 parties d'eau à 50° ou de 6 p. d'eau à 100° précipite un 1er composé : $3TiO^2.2CrO^3.H^2O$;

2° Etendue de 25 parties d'eau à froid ou de 8 parties d'eau à 100°, précipite un 2e composé : $2TiO^2.CrO^3.2H^2O$;

3° Etendue de 50 p. d'eau à froid ou de 12 parties d'eau à 100°, précipite un 3e composé : $3TiO^2.CrO^3.3H^2O$.

On peut, en outre, obtenir, à l'état de sel ammoniacal, une combinaison plus riche en acide chromique que les trois précédentes : la dissolution de 1 éq. d'acide titanique dans 4 éq. de CrO^3, additionnée d'un équivalent d'ammoniaque, laisse précipiter le second composé cité plus haut; la liqueur mère, évaporée dans le vide, dépose ensuite le sel $TiO^2.3CrO^3(AzH^4)^2O.H^2O$ en prismes hexagonaux.

N° 53. — Sur la séparation des oxydes de cérium et de thorium; par MM. G. WYROUBOFF et A. VERNEUIL.

Dès le début de nos recherches sur les terres rares, nous nous sommes attachés à trouver des méthodes de séparation plus sûres et surtout plus rationnelles que celles qui sont jusqu'ici en usage. Tous les procédés connus sont, en effet, empiriques, ne s'appuient sur aucune réaction précise et ne mènent au but que par une longue suite de fractionnements. Ils ne permettent jamais d'ailleurs de s'assurer de la pureté du produit obtenu que par des observations spectroscopiques, dans le cas où le spectre est très caractéristique, ou par l'absence d'incandescence, lorsqu'il s'agit de la thorine. Et pourtant toutes ces terres, si voisines soient-elles, doivent avoir des réactions caractéristiques; ce n'est qu'à cette condition qu'elles peuvent constituer des espèces chimiquement distinctes. Le problème se réduit donc à chercher ces réactions caractéristiques, et à en tirer le meilleur parti possible.

Remarquons tout d'abord, qu'en rangeant les terres rares suivant leurs analogies chimiques, on obtient la série suivante : Th,Ce, La, D, Yt (Er, Te). Cette série présente une particularité extrêmement intéressante. Si l'on arrive, par un procédé quelconque, à séparer complètement l'un des termes de la série du terme immédiatement suivant, on le sépare en même temps de tous les termes qui suivent, et on laisse tous les termes qui précèdent. C'est ainsi que toutes les méthodes connues pour séparer les terres de l'yttria du didyme, entraînent fatalement avec ce dernier, non seulement les autres terres de la cérite, mais encore la thorine; c'est ainsi également que les réactions qui permettent d'obtenir du cérium exempt de lanthane et de didyme, le débarrassent en même temps des terres de l'yttria, mais entraînent nécessairement la thorine. Nous donnerons par la suite l'explication très simple de ce phénomène, en apparence si singulier; il nous suffit aujourd'hui de le constater, car il doit servir de base à toute méthode rationnelle de séparation des terres rares. Nous sommes fort loin encore, sans doute, de posséder des procédés de séparation pour tous les métaux de la série, mais pour quelques-uns, elle est déjà aujourd'hui possible, et il importe d'en préciser les conditions.

Dans un mémoire précédent (1), nous avons donné un moyen très facile de séparer complètement le cérium du lanthane et du

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 679; 1897

didyme. Conformément à la règle que nous venons d'énoncer, les terres de l'yttria sont éliminées en même temps, mais, conformément à la règle aussi, la thorine reste attachée au cérium. Il ne s'agissait d'abord pour nous que d'avoir du cérium rigoureusement exempt de lanthane, de didyme et de thorium. Le problème se posait donc d'une façon très précise : le lanthane, le didyme et les terres de l'yttria éliminés du même coup, chercher une réaction qui permette l'élimination immédiate de la thorine. La solution du problème posé en ces termes, ne présente aucune difficulté.

Le phosphate de thorium est, en effet, tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique faible, le phosphate céreux y est, au contraire, fort soluble. Si donc, dans un mélange de chlorures renfermant un peu de thorine, on ajoute assez d'acide phosphorique pour saturer cette dernière, elle se sépare intégralement, entraînant, il est vrai, avec elle des quantités variables (quelques centièmes) de cérium. Mais sous cette forme, le phosphate de thorium est un corps extrêmement volumineux qui ne peut être que difficilement filtré et lavé. Il faut donc, après addition d'acide phosphorique, évaporer le tout, soit au bain-marie, soit même à feu nu, jusqu'à consistance pâteuse; on reprend par ClH dilué dans 7 à 8 fois son volume d'eau. Le lavage du précipité est alors des plus faciles et la liqueur filtrée ne renferme plus trace de thorine. Pour constater l'absence de la thorine, il fallait un réactif capable d'en déceler même de très faibles quantités, et nous l'avons trouvé dans l'eau oxygénée. C'est ainsi que nous avons pu résoudre non seulement le problème inverse — la préparation facile d'un thorium exempt de cérium, mais encore effectuer la séparation quantitative des deux corps.

M. Clève a remarqué depuis longtemps (1), qu'en ajoutant un excès d'eau oxygénée à une solution de sulfate de thorium, on obtenait un précipité blanc volumineux ayant pour composition $Th^4O^7SO^3$ (Th = 116). Ce composé n'est pas complètement insoluble, et la liqueur filtrée donne, avec l'ammoniaque, un précipité plus ou moins abondant. Cela tient à la présence d'acide sulfurique libre qui se forme dans la réaction

$$4SO^4Th + 3H^2O^2 = Th^4O^7SO^3 + 3SO^4H^2,$$

et qui tend à décomposer le peroxyde formé. Il était donc très probable qu'en employant un acide moins énergique, on arriverait à précipiter complètement la thorine, d'autant plus qu'une réaction tout à fait semblable est depuis longtemps connue pour le cérium.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1885, t. **43**, p. 57.

On sait, en effet, que l'acétate de cérium est complètement précipité par l'eau oxygénée à l'état de peroxyde.

L'expérience a pleinement confirmé cette prévision; l'eau oxygénée précipite intégralement la thorine lorsqu'elle est à l'état de chlorure, et surtout de nitrate neutre. L'analogie entre le thorium et le cérium apparaît ici d'une façon frappante. Tous deux donnent, par l'action de l'eau oxygénée, des peroxydes en liqueur acide, et la différence ne porte que sur la stabilité relative de ces peroxydes, celui du cérium se décomposant instantanément en présence de l'acide nitrique ou chlorhydrique. C'est sur cette stabilité très inégale des deux peroxydes que nous avons essayé de fonder une méthode de séparation. Théoriquement, les choses se présentent d'une façon très simple. Si, à un mélange d'*acétate* de Th, Ce, La, Di, Yt, on ajoute de l'eau oxygénée en excès, le thorium et le cérium seuls se précipitent; le mélange *Th* + *Ce* transformé en nitrate et traité à nouveau par l'eau oxygénée, donne un précipité qui a pour composition $Th^4O^7.Az^2O^5$ (1), le cérium restant en solution. Mais en matière de terres rares, il faut se méfier des conclusions, en apparence les plus légitimes; des circonstances secondaires interviennent le plus souvent qui créent entre la théorie et l'application un véritable abîme.

L'acétate de peroxyde de thorium est un corps tellement gélatineux qu'il est impossible de le filtrer, plus impossible encore de le laver. En second lieu, la précipitation en liqueur acétique par H^2O^2 entraine, en même temps que le thorium et le cérium, une certaine quantité des autres terres. Cette quantité diminue, il est vrai, de plus en plus, à mesure que la liqueur renferme plus d'acide acétique libre, mais la solubilité du cérium augmente en même temps et l'on perd en quantité ce qu'on gagne en pureté.

Un phénomène analogue se produit lorsqu'on essaye de séparer le thorium du cérium en liqueur nitrique. Le précipité du peroxyde de thorium, qui devrait être absolument blanc, est toujours plus ou moins jaune, et d'autant plus que la quantité de cérium est plus grande dans le mélange. Lorsque cette quantité est très faible, toute la thorine n'est pas précipitée; il en reste une quantité, très petite il est vrai, avec le cérium demeuré en solution. Seulement ici, ce double entraînement qui, au premier abord paraît très défavorable, constitue en réalité une circonstance des plus avantageuses. Tant qu'il reste des traces de thorine mélangées au cérium,

(1) L'analyse nous a donné 0/0, calculé : ThO, 100; O, 9.09; Az^2O^5, 20.45 — trouvé : ThO, 100; O, 9.13; Az^2O^5, 20.45.

l'eau oxygénée produira, dans la solution des nitrates, un précipité facilement visible, grâce à son grand volume ; tant que le thorium contient, si peu que ce soit, de cérium, la liqueur filtrée du précipité donnera, par l'addition de l'ammoniaque, des flocons jaunes. La réaction est tellement sensible, qu'un 0,1 0/0 de thorium dans le cérium ou de cérium dans le thorium, peut être facilement reconnu et recueilli sur le filtre.

Nous sommes donc ainsi en possession d'un réactif qui permet, non seulement de reconnaître la présence de très faibles quantités de l'une des terres dans la solution de l'autre, mais encore de les avoir toutes les deux parfaitement pures.

Purification du cérium. — Généralement le cérium ne renferme que de faibles quantités de thorine. On ajoute dans ce cas à la solution des nitrates qu'on a évaporée à sec ou neutralisée par l'ammoniaque, de façon à la rendre aussi neutre que possible, de l'eau oxygénée et l'on chauffe pendant quelques minutes à l'ébullition. Une prise d'essai filtrée, additionnée de son volume d'eau oxygénée et chauffée à nouveau, ne doit plus donner de précipité. Le précipité jaune, sous forme de flocons volumineux, ne doit pas être confondu avec le louche blanchâtre qu'on obtient par l'action de l'eau oxygénée à chaud sur le cérium pur, ce louche provient de l'acide phosphorique que l'eau oxygénée du commerce contient toujours et qui donne un phosphate céreux insoluble, à chaud surtout. Le cérium ainsi traité, ne contient plus traces de thorium. Si la quantité de thorium mélangé au cérium était un peu considérable — 15 à 20 0/0, par exemple, il serait plus avantageux de l'enlever au préalable par le carbonate d'ammoniaque additionné d'ammoniaque caustique. La thorine s'y dissout très aisément, n'entraînant que quelques centièmes de cérium. Après un seul traitement, le cérium resté insoluble, ne contient plus que 5 à 6 0/0 de ThO ; on neutralise par AzO^3H et l'on précipite par H^2O^2. Ce qui vient d'être dit pour le cérium, s'applique aussi à un mélange qui contiendrait toutes les terres de la cérite et de l'yttria.

Purification de la thorine. — Ici c'est le cas inverse qui se produit ; la thorine est presque toujours accompagnée de grandes quantités de terres étrangères 95 0/0 environ dans la monazite.

La marche à suivre dépend de ce que l'on se propose de faire. Si l'on veut extraire la totalité de la thorine existant dans le mélange, le mieux est de traiter de suite la solution des nitrates par l'eau oxygénée (Il en faut 10 à 15 cc. en la supposant à 10 volumes par gramme de ThO). La thorine ainsi précipitée, est très impure ; blanche d'abord, elle jaunit rapidement et peut même prendre une

couleur orangée foncée. Pour la purifier, il faut la redissoudre à chaud dans l'acide nitrique, évaporer à sec et reprécipiter par H^2O^2. Elle est alors à peu de chose près pure; pourtant elle donne encore un manchon légèrement incandescent, comparable à un mélange renfermant 0,1 à 0,2 0/0 de cérium. Une troisième précipitation la rend rigoureusement pure. Cette pureté se reconnait très facilement; la liqueur séparée du peroxyde ne donne plus le moindre précipité par l'ammoniaque. En l'absence de cérium, la précipitation de la thorine par l'eau oxygénée est, en effet, totale. Si l'on tient à opérer rapidement, il vaut mieux épuiser deux ou trois fois les nitrates par une solution de carbonate neutre d'ammoniaque. La solution évaporée à sec n'exige plus que deux traitements par H^2O^2 pour donner une thorine sans aucune trace d'incandescence.

Il importe de remarquer que les impuretés qui existent dans l'eau oxygénée commerciale, et spécialement les acides phosphorique et sulfurique s'accumulent dans le peroxyde de thorium. Il faut donc, ou bien distiller l'eau oxygénée qu'on emploie, ce qui ne présente pas de difficulté depuis les recherches de M. Hanriot (1), ou bien purifier le thorium. Cette purification n'est pas aussi facile qu'on pourrait le croire. Le mieux est de le dissoudre dans ClH et de le précipiter par l'acide oxalique en liqueur fortement acide. On enlève ainsi la majeure partie de l'acide phosphorique, mais non l'acide sulfurique. L'oxalate de thorium a l'inconvénient d'être complètement insoluble dans l'acide nitrique bouillant, ce qui le distingue des oxalates de toutes les autres terres rares; en revanche, lorsqu'il n'a pas été préalablement chauffé, il est instantanément décomposé à froid par la soude ou la potasse, caractère qui lui est également propre. L'hydroxyde ainsi obtenu, ne renferme plus trace d'acide sulfurique. Pour le débarrasser de l'acide phosphorique qu'il contient encore, on le redissout dans ClH, on le reprécipite par l'acide oxalique et on décompose l'oxalate par la soude.

L'hydroxyde contient ainsi de notables quantités d'alcali dont il est impossible de le débarrasser par le lavage. Il faut le redissoudre dans ClH et le précipiter par l'ammoniaque. Un semblable hydroxyde doit être, après forte calcination, parfaitement blanc, comme la thorine obtenue par calcination de l'oxalate, du nitrate ou du sulfate. On n'atteint que difficilement ce degré de pureté, car les plus faibles traces d'impuretés contenues dans les réactifs em-

(1) *Bull. Soc. chim.*, nouv. série, t. **43**, p. 468; 1885.

ployés, donnent à l'hydroxyde calciné, cette couleur grisâtre ou jaunâtre qu'on trouve signalée dans tous les ouvrages classiques.

Dosage du cérium en présence des autres terres rares. — Les procédés que nous avons fait connaître permettent de séparer quantitativement le cérium, avec une exactitude bien supérieure à celles que donnent tous les procédés actuellement connus. Ils ont de plus l'avantage de n'exiger qu'une faible quantité de matière.

Dosage en présence du lanthane, du didyme et des terres de l'yttria. — Si le mélange des oxydes provenant de la calcination des oxalates n'était pas ou n'était que partiellement soluble dans l'acide nitrique, — ce qui indique qu'il contient plus de 50 0/0 de cérium — on le dissout facilement en ajoutant à l'acide nitrique, par petites portions, de l'eau oxygénée. Il y a dégagement d'oxygène et réduction de l'oxyde cérosocérique. A la liqueur limpide plus ou moins violette, on ajoute de l'eau oxygénée (10 cc. par gramme d'oxyde), puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, et l'on fait bouillir pour tranformer le précipité brun en hydrate cérosocérique jaune clair. La transformation est complète lorsqu'il n'y a plus de dégagement d'oxygène. On filtre et on lave pour enlever le nitrate d'ammoniaque qui gênerait la réaction ultérieure. On sèche à 110° et l'on détache le précipité du filtre aussi bien que possible; le filtre est incinéré et calciné, le résidu traité à chaud par quelques gouttes de AzO^3H et H^2O^2 est évaporé à sec. On reprend par un peu d'eau et on ajoute la solution à la masse principale du précipité qu'on dissout à chaud dans AzO^3H. La solution est évaporée à sirop, reprise par quelques centimètres cubes d'eau et évaporée de nouveau. Par le refroidissement, on obtient une masse vitreuse de couleur jaune foncé; on la dissout dans 100 cc. d'une solution de AzO^3AzH^4 à 5 0/0 et l'on chauffe vers 70°, la liqueur jaune commence à se troubler; il se forme un précipité blanc jaunâtre et la réaction est terminée lorsque la liqueur surnageante a pris la teinte violette des sels de didyme. On filtre, on lave le précipité avec une solution de AzO^3AzH^4 à 5 0/0 et l'on calcine. On obtient ainsi 75 à 85 0/0 du cérium existant dans le mélange à l'état tout à fait pur. La liqueur filtrée est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque dont il ne faut pas employer un grand excès, les oxalates de Ce, La, Di, contrairement à l'opinion courante y étant un peu solubles. On rend la liqueur alcaline par quelques gouttes d'ammoniaque. Les oxalates qui n'ont pas besoin d'être lavés sont calcinés; cette fois ils sont dans tous les cas solubles dans AzO^3H. On recommence l'opération précédente et l'on obtient ainsi encore quelques centièmes de cérium pur. La liqueur filtrée

contient le reste du cérium et la totalité des autres terres; on les transforme de nouveau en oxalates, qu'on calcine. On dissout dans AzO^3H, on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée pour réduire le cérium, on évapore à sec. La solution des nitrates est additionnée d'acétate de soude et précipitée par un grand excès d'eau oxygénée (10 cc. d'eau environ). On chauffe très légèrement pour hâter le dépôt du précipité qui contient tout le cérium en même temps qu'une petite quantité des autres terres. On lave avec de l'eau à laquelle on ajoute quelques gouttes de H^2O^2. La liqueur filtrée est précipitée soit par l'oxalate d'ammoniaque, soit par l'ammoniaque. Les chiffres suivants montrent le degré d'exactitude de ce procédé. On a pris 1.2420 d'un mélange synthétique renfermant 0.3718 de Ce^3O^4 et 0.8702 des autres terres telles qu'elles se trouvent dans la monazite après élimination de la thorine et du cérium.

1re précipitation	0,3160	Ce^3O^4 pur.
2e —	0,0175	—
3e —	0,0485	Ce^3O^4 + LaO, DiO entraînés.
	0,3820	

On a donc trouvé le cérium avec une surcharge de 2.68 0/0 due à l'entraînement des autres terres dans la précipitation par H^2O^2 en liqueur acétique.

Dosage en présence de la thorine. — Il faut que le mélange soit à l'état de nitrate. On dissout donc les oxalates dans AzO^3H, quoique l'oxalate de thorium pur y soit insoluble, la solution se fait sans difficulté lorsque le mélange contient 50 0/0 de cérium. Si la proportion de thorine est plus grande, on décompose les oxalates par la soude; en présence d'un excès de ThO, l'oxalate de cérium, très difficilement attaquable par lui-même, se décompose très rapidement à froid. La solution des nitrates, qui ne doit pas contenir beaucoup plus de 0.5 d'oxydes surtout lorsque la thorine domine, est évaporée à sec ou neutralisée par l'ammoniaque, le résidu dissous dans l'eau, la solution additionnée de 10 cc. d'eau oxygénée *distillée* (à 10 volumes) et chauffée quelques instants vers 60°. Le précipité extrêmement volumineux est recueilli sur le filtre et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'ammoniaque. Il contient à quelques millièmes près, toute la thorine, la liqueur filtrée contient le cérium à quelques centièmes près.

Il faut donc traiter une seconde fois les deux fractions. Pour cela, on précipite le cérium par l'ammoniaque, on dissout le précipité sur le filtre même en repassant plusieurs fois quelques cc. de

AzO^3H faible qu'on a préalablement chauffé. On évapore la solution à sec et l'on traite comme précédemment par H^2O^2. La petite quantité de thorine ainsi obtenue est ajoutée au premier précipité; le cérium qui se trouve dans la liqueur est cette fois tout à fait pur; il peut être précipité par l'ammoniaque calciné et pesé à l'état de Ce^3O^4. Le second traitement du peroxyde de thorium est moins simple. Le précipité ne peut pas être dissous sur le filtre car le dégagement d'oxygène provoque la projection de la solution sous forme d'imperceptibles gouttelettes et occasionne ainsi des pertes notables. On l'enlève le mieux possible du filtre avec une baguette de verre, ce qui est facile grâce à la consistance gélatineuse du précipité et on le dissout dans 2 cc. de ClH auquel on ajoute 2 cc. d'eau et 1 gr. de $IAzH^4$; la réduction est instantanée. On fait passer la solution sur le filtre pour dissoudre ce qui y adhère encore. On lave rapidement le filtre et on précipite la solution par l'ammoniaque. L'hydroxyde est recueilli sur le même filtre, dissous dans AzO^3H et la solution neutralisée par l'ammoniaque est précipitée par H^2O^2. Les mêmes filtres servent pour toutes les opérations, l'un pour l'oxyde de cérium, l'autre pour la thorine.

Le peroxyde de thorium deux fois précipité par l'eau oxygénée ne contient plus que des quantités insignifiantes de cérium (0.1 0/0 environ); on peut donc s'en tenir là dans les analyses qui n'exigent pas une extrême précision. Malheureusement, le composé $Th^4O^7Az^2O^5$ qu'on recueille ne peut pas être calciné; il décrépite très fortement à une température assez élevée, se transforme en une poudre impalpable qui est entraînée hors du creuset, ce qui occasionne des pertes s'élevant parfois à 10 0/0.

Il est indispensable de le réduire une fois encore par le mélange $ClH + IAzH^4$, de le précipiter par l'ammoniaque et de le calciner à l'état d'hydroxyde. Toutes ces opérations, qui paraissent fort longues, n'exigent en réalité pas beaucoup de temps, grâce à cette circonstance que la plupart des précipités n'ont besoin d'aucun lavage puisqu'on n'introduit aucune substance qui ne puisse être éliminée par la calcination. Voici quelques exemples qui montrent que la méthode donne des résultats très satisfaisants :

		Pris.		Trouvé.
1	ThO	0,3670		0,3655
	Ce^3O^4	0,0221		0,0229
2	ThO	0,3645		0,3640
	Ce^3O^4	0,0214	0,0354	0,0370
	LaO + DiO	0,0140		

Dans les deux analyses suivantes, le cérium n'a été précipité qu'une seule fois et contient par conséquent un peu de thorine :

		Pris.	Trouvé.
3	ThO	0,0508	0,0475
	Ce^3O^4	0,9485	0,9515
4	ThO	0,3677	0,3651
	Ce^3O^4	0,0207	0,0238

M. Dennis (1) a proposé, pour la séparation du thorium et du cérium, une réaction très intéressante. Il précipite la solution neutre des azotates par le sel potassique de l'acide azothydrique, et fait bouillir la liqueur pendant quelques instants.

La thorine se précipite ainsi en effet intégralement à l'état d'hydroxyde qui peut être immédiatement calciné.

L'inconvénient de ce procédé, aussi simple qu'élégant, est précisément la précipitation *totale* de la thorine, car cette thorine entraîne avec elle des quantités de cérium, que les précipitations ultérieures ne peuvent pas lui enlever. Il est facile de s'en assurer en traitant par Az^3K une de ces « liqueurs éclairantes » employées pour la fabrication des manchons Auer, et qui contiennent 1 à 1.5 0/0 de cérium.

On précipite ainsi tout, et la liqueur séparée du précipité ne renferme pas de cérium. Pour comparer les deux procédés, nous avons pris un mélange synthétique renfermant 0.0952 de ThO et 0.0927 de CeO.

Après précipitation par Az^3K, on a trouvé dans la liqueur filtrée 0.0896 de CeO exempt de thorium.

La thorine a été redissoute dans AzO^3H et précipitée par l'eau oxygénée ; la liqueur filtrée a donné 0,0028 CeO.

La thorine avait donc entraîné 3.34 0/0 de cérium que l'eau oxygénée a permis de retrouver. Le procédé que nous proposons est par conséquent beaucoup plus précis que celui de M. Dennis.

N° 54. — Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazités; par MM. P. SCHUTZENBERGER et O. BOUDOUARD.

Depuis trois années, je poursuis un travail sur les terres de l'yttria. J'ai commencé cette étude sous la direction de mon regretté maître, P. Schützenberger, qui, devant la difficulté de la question,

(1) *Zeit. anal. Ch.*, 1897, t. 13, p. 412.

ne tarda pas à y collaborer lui-même (1). Ce sont les résultats que nous avons obtenus qui font l'objet de ce mémoire.

Nous désignons, sous le nom de *terres yttriques*, toutes les terres donnant des sulfates doubles de potassium solubles dans une solution saturée de sulfate alcalin, mais précipitant par l'acide oxalique et l'oxalate d'ammoniaque, ce dernier réactif n'étant pas employé en excès. La teneur des sables monazités que nous avions à notre disposition était malheureusement assez faible, ce qui nous a obligé à attaquer plusieurs kilogrammes de minerai pour obtenir une quantité d'oxydes suffisante.

Extraction des terres yttriques. — Les eaux-mères des sulfates doubles sont précipitées à chaud par la potasse; après un lavage à l'eau chaude, les oxydes sont dissous dans l'acide nitrique et reprécipités par l'ammoniaque. Après un nouveau lavage, les oxydes sont de nouveau dissous dans l'acide nitrique et précipités par l'ammoniaque; ce traitement est recommencé à plusieurs reprises pour éliminer d'une façon absolue toute trace d'alcali; cette précaution est indispensable pour pouvoir certifier l'exactitude des nombres obtenus lors de la calcination des sulfates.

En fin de compte, les oxydes sont dissous dans l'acide nitrique et précipités par l'acide oxalique; l'oxalate est lavé par décantation et filtration, puis séché et calciné pour obtenir l'oxyde, qui se présente sous forme d'une poudre jaunâtre, très soluble dans les acides minéraux.

Méthode des cristallisations fractionnées.

Les oxydes yttriques sont dissous dans l'acide nitrique, et le nitrate est transformé en sulfate. Le sulfate est légèrement calciné de manière à éliminer l'excès d'acide sulfurique; après déshydratation et refroidissement, il est repris par l'eau froide. La solution obtenue est chauffée au bain-marie : il se dépose des croûtes cristallines rosées que l'on recueille. Lorsqu'il y a un dépôt suffisant, l'eau-mère est décantée et mise de nouveau à évaporer; on continue ainsi de proche en proche, et on obtient une série de cristallisations fractionnées qui sont successivement analysées :

Première cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	4,9884	21.95 %
	Sulfate anhydre obtenu..	3,8931	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,8848	105,9
	Oxyde obtenu...........	0,9798	

(1) *Comptes rendus*, t. **122**, p, 697; t. **123**, p. 782.

Deuxième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	5,1254	21.92 %
	Sulfate anhydre obtenu..	4,0015	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,9967	105,75
	Oxyde obtenu...........	1,0374	

Troisième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	10,4708	21.93 %
	Sulfate anhydre obtenu..	8,1739	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,7912	104,6
	Oxyde obtenu...........	0,9266	

Quatrième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	7,9209	21.71 %
	Sulfate anhydre obtenu..	6,1999	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,0310	100,6
	Oxyde obtenu...........	1,0347	

Cinquième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,4926	100,2
	Oxyde obtenu...........	0,7593	

Les trois premières cristallisations (105,9; 105,75; 104,6) ont été réunies et ont subi un nouveau fractionnement en quatre parties qui ont donné :

Première cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	6,4190	21.80 %
	Sulfate anhydre obtenu..	5,0195	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,9109	106,3
	Oxyde obtenu...........	0,9949	

Deuxième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	9,9875	21.98 %
	Sulfate anhydre obtenu..	7,7907	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,7465	105,2
	Oxyde obtenu...........	0,9053	

Troisième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	2,4220	22.30 %
	Sulfate anhydre obtenu..	1,8917	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,8897	101,1
	Oxyde obtenu...........	0,9649	

Quatrième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,9041	100,1
	Oxyde obtenu...........	0,4598	

Ces deux séries de résultats montrent, d'une façon manifeste, que l'on est en présence, non pas d'une seule terre, mais d'un mélange de terres : les variations des nombres obtenus dans les déterminations des poids atomiques le prouvent suffisamment.

Nous ne donnerons, dans la suite, que les séries de résultats qui nous ont paru les plus intéressants.

Les sulfates ayant donné comme poids atomique 106,3 et 105,2 ont été mélangés et soumis à une nouvelle cristallisation fractionnée :

Première cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	4,5412	21.79 %
	Sulfate anhydre obtenu..	3,5519	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,0993	109,25
	Oxyde obtenu...........	1,1067	

Deuxième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	8,2052	21.80 %
	Sulfate anhydre obtenu..	6,4519	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,9510	108,75
	Oxyde obtenu...........	1,0247	

Troisième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	10,8672	21.90 %
	Sulfate anhydre obtenu..	8,4847	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,1320	106,2
	Oxyde obtenu...........	1,1094	

Quatrième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,1233	97,3
	Oxyde obtenu...........	0,5648	

Les deux premières cristallisations ayant donné 109,25 et 108,75 ont été réunies et soumises à un nouveau fractionnement :

Première cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	8,0642	21.57 %
	Sulfate anhydre obtenu..	6,3244	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,0611	109,3
	Oxyde obtenu...........	1,0849	

Deuxième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	4,4826	22.01 %
	Sulfate anhydre obtenu..	3,4953	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,1441	105,0
	Oxyde obtenu...........	1,1107	

Le sulfate 109,3, à son tour, a été fractionné :

Première cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	4.4474	21.34 %
	Sulfate anhydre obtenu..	3,4985	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,7942	111,3
	Oxyde obtenu...........	0,9510	

Deuxième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	3,4944	21.97 %
	Sulfate anhydre obtenu..	2,7266	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,4702	107,2
	Oxyde obtenu...........	0,7680	

Le sulfate 97,3, obtenu dans une opération précédente, a été de nouveau fractionné :

Première cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	2,9693	21.83 %
	Sulfate anhydre obtenu..	2,3210	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,3192	100,7
	Oxyde obtenu...........	1,1821	

Deuxième cristallisation.

Eau de crist....	Sulfate hydraté employé.	1,5190	21.78 %
	Sulfate anhydre obtenu..	1,1881	
Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,1776	93,9
	Oxyde obtenu...........	0,5838	

Dans tout ce qui précède, le procédé consiste essentiellement, étant donnée une solution de sulfates yttriques, à séparer des quantités à peu près égales de sulfates, et à analyser ces différentes portions. Comme le montrent les résultats, étant parti d'un poids atomique moyen égal à 105, on arrive à une série de nombres variant de 93,9 à 111,3. Dans l'espérance d'obtenir des séparations plus nettes et plus rapides, on a alors changé de mode opératoire.

Ayant une solution de sulfates yttriques, on fait cristalliser presque en totalité; on ne laisse qu'une quantité d'eaux-mères susceptibles de donner, par évaporation à sec, 1 ou 2 grammes de sulfate anhydre. Les premiers cristaux obtenus, après déshydratation, sont dissous dans l'eau froide, et la solution obtenue est traitée comme il vient d'être indiqué. Cette méthode a été appliquée à des sulfates qui avaient donné à l'analyse, comme poids atomique du

métal correspondant, des nombres variant entre 104,9 et 106,2; il a été fait dix opérations analogues à celle décrite plus haut :

Premières eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,1065	98,9
	Oxyde obtenu...........	0,5600	

Deuxièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,0725	99,3
	Oxyde obtenu...........	1,0520	

Troisièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,0925	101,5
	Oxyde obtenu...........	0,5585	

Quatrièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,2387	102,8
	Oxyde obtenu...........	0,6365	

Cinquièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,2210	103,3
	Oxyde obtenu...........	0,6285	

Sixièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,6210	101,5
	Oxyde obtenu........ ..	0,3175	

Septièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,6935	104,35
	Oxyde obtenu...........	0,8763	

Huitièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,0670	104,5
	Oxyde obtenu...........	1,0700	

Neuvièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,6529	106,0
	Oxyde obtenu...........	0,8603	

Dixièmes eaux-mères résiduelles.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,7215	109,1
	Oxyde obtenu...........	0,9055	

Enfin l'analyse des cristaux correspondant à ces dernières eaux-mères conduit au résultat suivant :

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,9173	114,4
	Oxyde obtenu...........	1,0270	

Bα. — Les oxydes ayant donné des poids atomiques variant de 102,8 à 104,5 ont été mélangés et transformés en sulfates. Trois cristallisations successives ont été faites :

Bα (1).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,2715	104,2
	Oxyde obtenu...........	1,6900	

Bα (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,3667	100,95
	Oxyde obtenu...........	1,2072	

Bα (3).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,9084	95,7
	Oxyde obtenu...........	0,4537	

Aα. — Les oxydes ayant donné les poids atomiques variant de 99,7 à 102,8, ont été traités comme Bα. On a fait cristalliser les sulfates, et il a été séparé cinq portions qui ont donné à l'analyse :

Aα (1).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,3209	102,15
	Oxyde obtenu...........	1,1902	

Aα (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,4845	102,7
	Oxyde obtenu...........	1,2773	

Aα (3).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,4267	101,9
	Oxyde obtenu...........	1,2424	

Aα (4).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,3595	100,3
	Oxyde obtenu...........	1,2005	

Aα (5).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,5456	96,5
	Oxyde obtenu...........	0,2736	

D'après ces résultats, nous pouvions prévoir l'existence d'une terre dont le poids atomique métal correspondant était égal au nombre moyen 102 ; les trois premiers dépôts représentent la presque totalité des sulfates employés. Admettant cette hypothèse, la for-

mule des sulfates hydratés obtenus lors de tous ces fractionnements, était :

$$(SO^4)^3M^2,8H^2O.$$

Cette formule correspond à 22,6 0/0 d'eau de cristallisation; l'expérience a toujours donné des nombres oscillant autour de 22 0/0.

Toutefois, si nous étions là en présence d'un terme fixe, nous devions, par de nouvelles cristallisations fractionnées, ne pas avoir de variations sensibles dans la valeur du poids atomique trouvé. Dans ce but, Aα (1), Aα (2) et Aα (3) furent mélangés et soumis à une nouvelle série de cristallisations. Le mélange étant désigné par Aα n° 2, les résultats ont été les suivants :

Aα n° 2 (1).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,0900	103,4
	Oxyde obtenu...........	1,5912	

Aα n° 2 (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,5080	101,7
	Oxyde obtenu...........	1,2830	

Aα n° 2 (3).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,5350	98,7
	Oxyde obtenu...........	0,2705	

Les deux premières cristallisations de Aα n° 2 (103,4 et 101,7) ont été réunies. L'oxyde obtenu par calcination au rouge blanc des sulfates a été dissous dans l'acide nitrique et transformé en sulfate : ce sulfate a été amené à cristallisation; on en a fait trois portions; les deux dernières seules ont été analysées :

Aα n° 3 (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,6158	100,4
	Oxyde obtenu...........	0,3135	

Aα n° 3 (3).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,4170	96,5
	Oxyde obtenu...........	0,2090	

Le sulfate Aα n° 3 (1) a été calciné, et l'oxyde transformé en sulfate; on a fait cristalliser; les eaux-mères seules, désignées par Aα n° 4 (2), ont été analysées :

Aα n° 4 (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,6726	98,9
	Oxyde obtenu...........	0,3404	

Aα n° 4 (1) a été traité comme Aα n° 3 (1); on a obtenu les résultats suivants :

Aα n° 5 (1).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,8865	103,5
	Oxyde obtenu...........	0,9720	

Aα n° 5 (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,0248	99,6
	Oxyde obtenu...........	0,5198	

Aα n° 5 (1) a subi le même traitement que Aα n° 3 (1) et Aα n° 4 (1); les eaux-mères seules ont été analysées :

Aα n° 6 (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,7535	97,5
	Oxyde obtenu...........	0,3791	

Aα n° 6(1) a été traité comme Aα n° 3(1), Aα n° 4(1) et Aα n° 5(1); il a été fait trois cristallisations qui ont donné à l'analyse :

Aα n° 7 (1).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,3485	104,8
	Oxyde obtenu...........	1,2158	

Aα n° 7 (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,4479	98,1
	Oxyde obtenu...........	0,2259	

Aα n° 7 (3).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,4319	96,05
	Oxyde obtenu...........	0,2160	

Aα n° 7 (1), après avoir subi un traitement analogue à celui indiqué plus haut, a donné :

Aα n° 8 (1).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,9965	104,87
	Oxyde obtenu...........	2,0695	

Aα n° 8 (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,2705	99,9
	Oxyde obtenu...........	0,6455	

Enfin Aα nº 8 (1), après répétition du même traitement, a fourni deux cristallisations :

Aα nº 9 (1).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,1230	104,65
	Oxyde obtenu...........	1,6160	

Aα nº 9 (2).

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,0405	101,5
	Oxyde obtenu...........	0,5320	

Dans cette dernière série, avant d'opérer une cristallisation fractionnée, le sulfate était toujours calciné : on pouvait penser que la calcination au rouge blanc faciliterait la séparation des terres; en effet, les sulfates obtenus après dissolution de l'oxyde dans l'acide sulfurique, pouvaient présenter des différences de solubilité plus marquées et permettre ainsi un fractionnement plus net et plus rapide.

D'après ces quelques séries de résultats, on voit que la méthode des cristallisations fractionnées ne donne pas toutes les garanties nécessaires de séparation : il arrive un moment où l'on obtient un nombre relativement constant pendant plusieurs cristallisations; mais ce nombre ne tarde pas à s'évanouir pour laisser la place à un nombre différent. Dans l'espoir de voir disparaître cette cause d'incertitude, nous nous sommes alors adressés à une autre méthode, celle des *fusions fractionnées*.

Les résultats obtenus feront l'objet d'un prochain mémoire.

Nº 55. — Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazités; par MM. P. SCHUTZENBERGER et O. BOUDOUARD.

Les oxydes yttriques purs étant transformés en nitrates sont soumis à des décompositions partielles à une température de 315-325°. L'opération se fait dans une capsule cylindrique en platine, plongée, à l'aide d'un dispositif convenable, dans un bain de nitrates de potassium et de sodium à équivalents égaux. Le nitrate fondu commence par dégager des vapeurs nitreuses, puis s'épaissit et finit par se transformer en une masse cristalline solide à 315°. Lorsque toute décomposition paraît arrêtée, on laisse refroidir et on traite par l'eau bouillante. La masse se partage en un sous-nitrate insoluble et en une partie soluble de nitrate neutre; celui-ci, évaporé à sec, est soumis au même traitement et donne un nouveau

sous-nitrate insoluble et un nitrate neutre. Les sous-nitrates ainsi obtenus, lavés à l'eau chaude, sont transformés en sulfates, et l'on détermine pour chacun le poids atomique correspondant par une calcination au rouge blanc suffisamment prolongée de ce sulfate.

Il est assez facile d'établir une théorie de cette décomposition des nitrates yttriques à la température de 325°; elle doit s'effectuer d'après les réactions suivantes :

$$2[(AzO^3)^6M^2] = (AzO^3)^6M^2.M^2O^3 + 3Az^2O^5,$$

$$(AzO^3)^6M^2.M^2O^3 = (AzO^3)^6M^2 + M^2O^3\ aq.$$

Additionnant ces deux équations membre à membre,

$$2[(AzO^3)^6M^2] = (AzO^3)^6M^2 + 3Az^2O^5 + M^2O^3\ aq.$$

Chaque décomposition partielle séparerait donc la moitié de l'oxyde mis en réaction. Dans les nombreuses expériences qui ont été faites, les poids d'oxydes obtenus représentaient souvent le tiers de l'oxyde employé, quelquefois la moitié : cette variation tient certainement à ce que la formation des croûtes cristallines, lors de la décomposition, empêche celle-ci d'être complète. Mais lorsqu'on laisse la décomposition s'effectuer pendant suffisamment de temps, on a toujours la moitié de l'oxyde mis en réaction.

Résultats obtenus. — Nous donnerons dans la suite quelques-unes des séries de fractionnements qui nous ont semblé les plus intéressantes; les deux méthodes, celle des cristallisations fractionnées et celle des fusions fractionnées, ont d'ailleurs été combinées.

A. — Il a été fait deux sous-nitrates, et chacune des portions isolées a été soumise à une cristallisation fractionnée.

Sous-nitrate n° 1.

Ce sous-nitrate lui-même, après avoir été transformé en nitrate par simple dissolution dans l'acide nitrique, a été décomposé partiellement en deux autres sous-nitrates :

SOUS-NITRATE N° 1 (1).

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,6140	123,2
	Oxyde obtenu..........	1,9910	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,8145	122,25
	Oxyde obtenu..........	1,5460	

SOUS-NITRATE N° 1 (2).

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,7790	114,7
	Oxyde obtenu...........	2,0260	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	4,7238	100,85
	Oxyde obtenu...........	2,4138	

Sous-nitrate n° 2.

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,7330	102,4
	Oxyde obtenu...........	1,4020	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,5250	100,1
	Oxyde obtenu...........	1,2840	

Eaux-mères du sous-nitrate n° 2.

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	4,7230	100,9
	Oxyde obtenu...........	2,4095	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,5625	96,0
	Oxyde obtenu...........	1,2815	

Troisième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,3482	94,0
	Oxyde obtenu...........	1,1645	

Le sulfate (Pa = 96) a été soumis à une cristallisation fractionnée:

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,4410	98,1
	Oxyde obtenu...........	1,7350	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,1925	93,0
	Oxyde obtenu...........	1,0825	

Le sulfate (Pa = 98,1), après avoir été calciné, a été de nouveau transformé en nitrate et sulfate; on a fait deux cristallisations :

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,2980	99,65
	Oxyde obtenu...........	1,6740	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,1037	94,5
	Oxyde obtenu...........	1,0473	

Les premières cristallisations de ces deux fractionnements (Pa = 98,1 et Pa = 99,65) ont été réunies et soumises à une nouvelle cristallisation fractionnée :

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	5,5187	101,1
	Oxyde obtenu...........	2,8172	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,7020	96,7
	Oxyde obtenu...........	1,8565	

Le sulfate (Pa = 101,1) a été de nouveau séparé en deux fractions :

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	4,5607	102,35
	Oxyde obtenu...........	2,4320	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	4,3135	98,0
	Oxyde obtenu...........	2,1750	

L'oxyde ayant donné à l'analyse 102,35, joint à l'oxyde provenant de la calcination du sulfate correspondant, a été transformé en nitrate et sulfate, en changeant toutefois le mode opératoire : avant d'évaporer à sec, on décante les eaux-mères acides qui surnagent les cristaux; ceux-ci sont alors légèrement calcinés, et après déshydratation, dissous dans l'eau. On fait cristalliser, et on sépare en deux portions :

Première cristallisation.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,5995	104,1
	Oxyde obtenu...........	1,8590	

Deuxième cristallisation.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 2,7840 / Oxyde obtenu........... 1,4125 } 99,5

Eaux-mères acides.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 2,4702 / Oxyde obtenu........... 1,2682 } 102,6

Le sulfate (Pa = 104,1) a été séparé en deux nouvelles portions qui ont donné :

Première cristallisation.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 2,1993 / Oxyde obtenu........... 1,1375 } 104,55

Deuxième cristallisation.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 1,4055 / Oxyde obtenu........... 0,7070 } 97,5

Comme le montrent ces premiers résultats, nous avons obtenu à différentes reprises des poids atomiques représentés par des nombres se rapprochant de 98; nous avons réuni tous les oxydes répondant à cette condition, et nous avons fait une nouvelle cristallisation fractionnée :

Première cristallisation.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 2,3237 / Oxyde obtenu........... 1,1675 } 97,1

Deuxième cristallisation.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 2,2422 / Oxyde obtenu........... 1,1280 } 97,45

Troisième cristallisation.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 3,1568 / Oxyde obtenu........... 1,5900 } 97,7

Quatrième cristallisation.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 1,3310 / Oxyde obtenu........... 0,6615 } 94,5

B. — Les oxydes dont les poids atomiques des métaux correspondants sont 104,55, 104,65, 104,2 ont été réunis et transformés en nitrates; la méthode des fusions fractionnées a donné :

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique. { Sulfate anhydre employé. 2,7597 / Oxyde obtenu........... 1,4453 } 107,95

Sous-nitrate n° 2.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,0655	105,6
	Oxyde obtenu...........	1,0725	

Sous-nitrate n° 3.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,3767	102,2
	Oxyde obtenu...........	0,7058	

Eaux-mères.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	4,8470	103,0
	Oxyde obtenu...........	2,4930	

Ce dernier oxyde, transformé en nitrate, a été chauffé à 325° et soumis à une décomposition partielle :

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,0577	101,25
	Oxyde obtenu...........	0,5402	

Eaux-mères.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,4885	102,45
	Oxyde obtenu...........	1,7900	

C. — L'oxyde obtenu précédemment qui a donné 97,1 a été converti en nitrate et soumis à une décomposition partielle à 325°.

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,1355	104,5
	Oxyde obtenu...........	0,5873	

Sous-nitrate n° 2.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,0865	101,75
	Oxyde obtenu...........	0,5560	

Eaux-mères.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,0125	95,1
	Oxyde obtenu...........	1,5005	

Les oxydes dont les poids atomiques sont respectivement 97,45, 97,7 et 97,5 ont été dissous dans l'acide nitrique ; le nitrate a ensuite été décomposé partiellement :

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,6036	103,8
	Oxyde obtenu...........	018271	

Sous-nitrate n° 2.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,1945	98,5
	Oxyde obtenu..........	0,6036	

Sous-nitrate n° 3.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,8465	95,6
	Oxyde obtenu...........	0,4225	

Eaux-mères.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,5795	96,0
	Oxyde obtenu...........	1,2895	

D. — Nous avons réuni tous les oxydes ayant donné 122, ce qui représente 5gr,95; le nitrate a été soumis à une décomposition partielle à 325°. Nous avons obtenu trois sous-nitrates et une partie non décomposée qui ont été analysés :

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,1217	142,0
	Oxyde obtenu...........	1,8132	

Sous-nitrate n° 2.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,2050	126,0
	Oxyde obtenu...........	1,2250	

Sous-nitrate n° 3.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,9655	117,8
	Oxyde obtenu...........	0,5230	

Eaux-mères.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	4,2022	110,15
	Oxyde obtenu...........	2,2182	

Nous avons voulu voir ensuite si l'oxyde ayant donné 142 était un terme final. Transformé en nitrate et soumis à une décomposition partielle à 325°, il a fourni un sous-nitrate insoluble et une partie non décomposée :

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,9855	155,75
	Oxyde obtenu...........	0,5910	

Eaux-mères.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,6968	137,4
	Oxyde obtenu...........	0,9733	

Ce dernier oxyde, après dissolution dans l'acide nitrique, a été décomposé de nouveau :

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,7720	150,2
	Oxyde obtenu...........	0,4570	

Eaux-mères.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,8863	123,25
	Oxyde obtenu...........	0,4884	

Enfin les oxydes 155,75 et 150,2 ont été réunis, transformés en nitrates et soumis à une nouvelle décomposition partielle :

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	0,6425	162,5
	Oxyde obtenu...........	0,3910	

Eaux-mères.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,0500	148,3
	Oxyde obtenu...........	0,6190	

Étant donnée la faible quantité de matière que nous avions à notre disposition, nous n'avons pas pu poursuivre nos recherches, et nous assurer que nous étions arrivés à une limite supérieure de décomposition. Comme les poids atomiques de l'holmium, de l'ytterbium et de l'erbium sont des nombres voisins de 165, nous avons pensé être au terme ultime. Tous les produits ayant donné des poids atomiques intermédiaires peuvent donc être considérés comme des mélanges de ces terres à poids atomique élevé et d'une terre à poids atomique notablement inférieur, cette dernière étant cependant distincte de l'yttrium. L'yttrium (89,5) ne se trouve dans les sables monazités qu'en proportion très infime : nous n'avons jamais pu isoler, au cours de ces nombreuses déterminations, qu'une quantité très petite d'yttria (4 à 5 gr. d'oxydes dont le poids atomique est compris entre 93 et 94).

Malgré cette grande diversité dans les poids atomiques déterminés par une méthode simple qui ne prête pas à l'erreur, toutes ces terres donnent un spectre d'étincelle sur chlorure semblable et se confondant avec celui du mélange initial. Ce spectre présente surtout deux bandes caractéristiques ombrées à gauche, formées par la juxtaposition de lignes occupant : *(a)* l'espace compris entre

les numéros 69 et 73 du micromètre de notre appareil dont la division 90 coïncide avec la raie D du sodium :

$$\lambda = 618 \text{ à } 614 \,;$$

et *(b)* l'espace compris entre les divisions 80 et 85

$$\lambda = 602 \text{ à } 595,5.$$

On constate, en outre, mais d'une façon moins marquée, diverses raies dont les plus apparentes sont : *(c)* celles comprises entre les divisions 188 à 190

$$\lambda = 499 \text{ à } 497,5 \,;$$

et *(d)* celles comprises entre les divisions 217 à 220

$$\lambda = 481,5 \text{ à } 480.$$

En résumé, les spectres observés semblent se confondre avec celui de l'yttrium, et la conclusion, si on se bornait à l'analyse spectrale, serait certainement que les terres examinées par nous sont de l'yttria presque pure, tout au plus souillées par quelques centièmes de terres étrangères.

Dans un prochain mémoire, j'indiquerai les résultats auxquels je suis arrivé en continuant cette étude des terres yttriques.

N° 56. — Sur la synthèse des corps xanthiques et congénères en partant de l'acide cyanhydrique ; par M. Arm. GAUTIER.

Le dernier fascicule du *Bulletin de la Société chimique* (20 février 1898, p. 219), résume en quelques lignes une note de M. E. Fischer (*D. Ch. G.*, t. **30**, p. 3131), qui, répétant mes essais de 1884 sur la synthèse de la xanthine en partant de l'acide cyanhydrique, conclut qu'il a obtenu un produit ayant la plupart des propriétés de la xanthine, mais ne présentant pas la réaction de la muréxide. De l'absence de cette dernière réaction, E. Fischer, conclut : « Il s'ensuit que le produit que j'ai obtenu au moyen de l'acide cyanhydrique ne contenait ni xanthine, ni méthylxanthine en quantité appréciable. Mais il est toujours possible, quoique peu probable, que A. Gautier ait eu entre les mains un autre produit que le mien. »

On voit que cette conclusion diffère très sensiblement de la version de notre *Bulletin* qui dit : « L'auteur en conclut que M. A. Gautier a eu entre les mains un produit autre que la xanthine ». Il y a là une traduction infidèle et regrettable de la pensée de E. Fischer.

On voudra bien remarquer que dans mon travail de 1884 (*Bull. Soc. chim.*, t. **42**, p. 141 et *C. R.*, t. **98**, p. 1523), j'observais qu'une grande partie de l'acide cyanhydrique chauffé avec l'eau et l'acide acétique passe à l'état d'azulmine et de corps divers de la famille xanthique, ou très rapprochés, tandis que la xanthine et la méthylxanthine ne se forment qu'en minime quantité. E. Fischer, opérant sur de faibles poids de matières, n'a séparé que 0gr,16 d'une de ces substances très rapprochées de la xanthine que j'avais annoncés, et il conclut qu'il y a ressemblance de réactions, mais non identité absolue avec la xanthine elle-même. En un mot, le produit qu'il a obtenu, ne contenait ni xanthine, ni méthylxanthine en quantité appréciable.

Pour ma part, j'ai caractérisé la xanthine de synthèse par l'analyse et par les réactions suivantes :

Très faible solubilité (moins de 1/1000) dans l'eau froide ou chaude ; solubilité dans les acides minéraux ou les alcalis affaiblis ; non précipitation par l'acétate de plomb ; précipitation à chaud seulement, et un peu avant l'ébullition, par l'acétate de cuivre ; combinaison gélatineuse avec l'azotate d'argent, difficilement soluble dans l'ammoniaque ; solution ammoniacale précipitant en flocons les sels d'argent ; précipité dense par le sublimé ; chloroplatinate soluble ; chloraurate en aiguilles souvent écailleuses à leur surface ; azotate amorphe et dissociable par évaporation de sa solution aqueuse ; précipité jaune abondant par l'acide phosphomolybdique ; enfin, après traitement par l'acide nitrique, évaporation, addition de potasse et dessication ménagée, coloration orange passant au bleu, au pourpre et au rose. Toutes ces réactions, dont les plus importantes ont été vérifiées par E. Fischer sur son produit, sont celles de la xanthine et, avec quelques variantes, ce sont les réactions communes aux corps de la famille xanthique.

J'ajoute que j'ai opéré sur de grandes quantités de matière, désireux que j'étais de séparer la xanthine en quantité suffisante, de l'analyser, et d'étudier les corps des familles voisines qui l'accompagnent. Malheureusement, j'en ai été distrait par d'autres préoccupations. Mais les observations, de M. E. Fischer, m'engagent à reprendre ce travail, à le compléter et à le généraliser ; ce que je vais faire incessamment.

Du reste, à l'époque ou je poursuivais cette question, je soutenais et je pense encore, que l'acide cyanhydrique se produit à l'état naissant dans les parties vertes des végétaux, et qu'il constitue le premier stade de la formation des corps azotés. C'était moins la synthèse de la xanthine que j'avais alors en vue, que la

démonstration qu'on peut directement remonter de cet acide cyanhydrique aux corps des familles urique et xanthique. Or, cette démonstration résulte bien de l'analogie de composition et de propriétés des corps qui se forment dans cette réaction avec ceux des séries sus indiquées.

N° 57. — Action de l'ammoniaque sur la dithioacétyl-acétone; par M. V. VAILLANT.

Lorsqu'on fait passer à la température ordinaire un courant de gaz ammoniac sec dans une solution de dithioacétylacétone dans l'éther absolu, on obtient immédiatement un volumineux précipité jaune pâle.

On peut encore obtenir ce composé en traitant une solution éthérée de dithioacétylacétone par l'ammoniaque alcoolique. Il se forme ainsi au bout de quelques instants un précipité grenu d'un beau jaune.

Le précipité ainsi préparé est entièrement cristallin et beaucoup plus stable lorsqu'on l'obtient par l'action directe du gaz ammoniac sur la solution éthérée de dithioacétylacétone. On en accélère la production en frottant avec une baguette de verre les parois du vase qui contient la solution.

On filtre rapidement, on lave à l'éther absolu et on essore le précipité pour enlever l'éther.

Ce dérivé est instable; à l'air libre et à la température ordinaire il se détruit rapidement en dégageant du gaz ammoniac et en régénérant la dithioacétylacétone.

On peut le conserver assez longtemps dans la solution qui lui a donné naissance. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les acides étendus le décomposent en mettant en liberté la dithioacétylacétone.

L'analyse de ce composé est assez délicate à cause de son instabilité. Nous l'avons faite par liqueur titrée en nous fondant sur l'insolubilité dans l'eau de la dithioacétylacétone, qui, dans ces conditions, n'agit pas sur les réactifs colorés.

L'analyse a donné les nombres suivants : matière, $0^{gr},350$; AzH^3, $0^{gr},0285$ — soit en centièmes, trouvé : AzH^3, 8.14 — calculé pour $C^{10}H^{14}S^2O^4.2AzH^4$: AzH^3, 8.58.

Abandonné à lui-même en vase clos ou chauffé légèrement au bain-marie, ce dérivé ammoniacal se transforme rapidement. Il a produit de l'eau et un composé nouveau qui se présente en petits cristaux de couleur jaunâtre.

Le dosage d'azote a donné les résultats suivants :

Poids de la matière........................	0gr,271
Azote recueilli à 16°........................	25cc
Pression barométrique réduite à 0..........	750mm
Soit en centièmes : Az 0/0..................	10.70

Nous avons ensuite traité la matière par l'acide azotique fumant pour y doser le soufre.

Poids de la substance.......................	0gr,150
Poids du sulfate de baryte..................	0,266
Soit en centièmes : S 0/0	24.43

Ces nombres correspondent à la formule $C^{10}H^{16}Az^2S^2O^2$. On a, en effet, théorie pour $C^{10}H^{16}Az^2S^2O^2$: Az, 10.69; S, 24.42.

Le dédoublement du composé primitif peut s'exprimer par l'équation

$$C^{10}H^{14}S^2O^4, 2AzH^3 = C^{10}H^{16}Az^2S^2O^2 + 2H^2O.$$

La formule de constitution peut être représentée par l'une ou l'autre des deux formules

```
              AzH                              AzH²
              ||                               |
CH³-CO-CH-C-CH³                CH³-CO-C=C-CH³
          >S²              ou           >S²           .
CH³-CO-CH-C-CH³                CH³-CO-C=C-CH³
              ||                               |
              AzH                              AzH²
```

Le corps ne donnant plus de dérivé avec l'acétate de cuivre, la seconde formule parait plus probable; on sait, en effet, qu'une des propriétés des β dicétones et de leurs dérivés est de fournir des composés métalliques, tant qu'il existe un atome d'hydrogène actif dans le chaînon central; nous avons d'ailleurs montré qu'il en était de même de la dithioacétylacétone.

Pour le dérivé correspondant de l'acétylacétone, MM. A. et C. Combes (1) avaient conclu à l'existence de deux formes tautomériques, ou plutôt de dérivés répondant aux formes imine et amine; ainsi l'on a pour l'acétylacétone (pentane-dione 2,4) le composé

```
CH³-CO-CH=C-CH³
            |        ,
            AzH²
```

Aminopentène-one.

(1) A. et C. Combes, *Bull. Soc chim.*, 3e série, t. 8, p. 779.

tandis que pour la méthylacétylacétone (méthyl-3-pentane-dione 2,4) le dérivé correspondant serait

$$\begin{array}{c} \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}}CH^3\phantom{\text{-}C\text{-}CH^3,} \\ \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}}|\phantom{H\text{-}C\text{-}CH^3,} \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}C\text{-}CH^3, \\ \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}}\|\phantom{\text{-}CH^3,} \\ \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}}AzH \end{array}$$

et répondrait à la formule d'une iminopentane-one, car il donne encore un sel de cuivre.

Dans le cas de la dithioacétylacétone, la forme amine semble plus probable pour la raison que nous avons indiquée.

Le rendement est faible en employant le procédé de préparation que nous venons de décrire. Nous avons essayé d'obtenir une quantité plus considérable de ce corps en faisant passer un courant de gaz ammoniac desséché dans la dithioacétylacétone maintenue liquide à la température du bain-marie.

Ce procédé, très avantageux (1) pour la préparation de l'acétylacétonamine, ne conduit dans le cas de la dithioacétylacétone qu'à un rendement encore plus faible que par la transformation du dérivé ammoniacal d'addition. Il se forme des résines brunes et une très petite quantité du produit cristallisé.

D'autres tentatives, faites en dissolvant la dithioacétylacétone dans l'alcool absolu et en y faisant passer à chaud le courant de gaz ammoniac, ne nous ont pas donné un rendement plus satisfaisant.

La dithioacétylacétonamine

$$\begin{array}{l} \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}C=}AzH^2 \\ \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}C=}| \\ CH^3\text{-}CO\text{-}C=C\text{-}CH^3 \\ \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}}>S^2 \\ CH^3\text{-}CO\text{-}C=C\text{-}CH^3, \\ \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}C=}| \\ \phantom{CH^3\text{-}CO\text{-}C=}AzH^2 \end{array}$$

se présente sous l'aspect d'une poudre jaunâtre cristalline peu soluble dans les dissolvants ordinaires, ce qui permet de la séparer facilement de la dithioacétylacétone. Chauffée, la substance brunit à partir de 120° et fond en se décomposant à 160°.

On obtient également un composé d'addition par l'action de la méthylamine en solution alcoolique sur une solution éthérée de dithioacétylacétone. Ce dérivé se présente sous la forme d'un précipité cristallin jaune clair. Comme le dérivé ammoniacal il est instable et se décompose bientôt en régénérant la dithioacétylacé-

(1) A. et C. COMBES, *loc. cit.*

tone. La petite quantité de ce corps dont nous disposions ne nous a pas permis d'en déterminer la transformation analogue à celle du dérivé ammoniacal.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Lille, laboratoire de M. Buisine.)

N° 58. — Etude thermique de la fonction acide des trois acides oxybenzoïques. Influence de l'oxhydrile phénolique; par **M. G. MASSOL.**

La chaleur de neutralisation des trois acides oxybenzoïques par la soude (tous les corps étant pris à l'état dissous) a été déterminée par MM. Berthelot et Werner (1).

	Acide salicylique.	Acide métaoxybenzoïque.	Acide paraoxybenzoïque.
	cal	cal	cal
1re NaOH........	+12,80	+12,99	+12,731
2e NaOH........	+ 0,68	+ 8,36	+ 8,767
3e NaOH........	»	+ 0,70	+ 0,696
Total........	+13,48	+22,05	+22,194

(la température étant d'environ 14°, 1 mol. d'acide = 138 gr., dissoute dans 60 lit. d'eau, et chaque molécule de soude dans 3 lit.).

Il ressort de l'examen de ces nombres, que la fonction phénol semble ne pas exister dans l'acide salicylique, tandis qu'elle se manifeste très nettement pour les isomères méta et para par les 8 cal. dégagées par addition d'une deuxième molécule de soude. L'acide salicylique différerait-il de ces isomères? C'est ce que je me suis proposé d'examiner par la comparaison des chaleurs de formation des trois sels de soude pris à l'état solide, en partant de l'acide et de la base solides, ainsi que je l'ai déjà fait pour un assez grand nombre d'acides organiques. Dans ces conditions, en effet, les chiffres obtenus deviennent rigoureusement comparables, car les actions secondaires (dissociation partielle des sels, différents états d'hydratation du sel dissous, etc.) sont éliminées.

J'avais montré antérieurement (2) que la fonction acide de l'acide benzoïque est notablement renforcée par l'introduction d'un oxhydrile phénolique en position ortho (a. salicylique), restait donc à étudier l'influence de l'oxhydrile alcoolique en position méta et para. J'ai déterminé dans ce but la chaleur de formation des méta

(1) Berthelot et Werner, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 7, p 146, 148 et 167.

(2) Massol, Étude thermique des acides bibasiques, etc. [*Ann. Chim. Phys.* (7), t. 1, p. 177].

et para-oxybenzoates de soude. Voici les résultats obtenus pour les trois acides.

Acide sol. + base sol. = sel sol. + eau sol. + Q.

	cal
Benzoate de soude...................	+ 17,40 (B)
Ortho-oxybenzoate de soude..........	+ 19,15 (M)
Méta-oxybenzoate de soude...........	+ 17,77 (M)
Para-oxybenzoate de soude...........	+ 17,79 (M)

Ces résultats diffèrent complètement de ceux que fournit la neutralisation de l'acide par la base en liqueur étendue. Tandis que les chaleurs de neutralisation semblent indiquer que l'acide salicylique est plus faible que ses isomères, les chaleurs de formation des sels à l'état solide montrent, au contraire, qu'en réalité le voisinage de l'oxhydrile phénolique en position ortho, a renforcé de près de 2 cal. la valeur acidimétrique de l'acide benzoïque. Par contre, ce même oxhydrile, en position méta ou para, par conséquent plus éloigné du carboxyle, n'a qu'une influence très faible, 0c,4 environ, et elle est la même dans les deux cas.

Il me paraît nécessaire de faire remarquer que ces conclusions sont identiques à celles que j'ai déjà tirées de l'étude thermique des trois acides phtaliques (1) et des trois acides nitrobenzoïques (2).

	Phtalates de soude.	Nitrobenzoates de soude.
	cal	cal
Ortho............	+ 22,19 × 2	+ 20,39
Méta.............	+ 19,56 × 2	+ 19,39
Para.............	+ 19,21 × 2	+ 19,31

Dans tous les cas, la substitution de OH, CO^2H, AzO^2 à un hydrogène du noyau benzénique de l'acide benzoïque, augmente l'activité chimique du carboxyle; l'influence est considérable en position ortho, plus faible, mais toujours très nette, en position méta et para.

Il en résulte que les chaleurs de formation des sels à l'état solide permettent de différencier nettement l'acide substitué en position ortho, de ses isomères substitués en position méta ou para.

N° 59. — Chaleur de formation des méta et para-oxybenzoates de soude; par M. G. MASSOL.

Les chaleurs de dissolution des acides méta et para-oxybenzoï-

(1) *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 1, p. 145.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 560.

ques dans l'eau et leur neutralisation par la soude caustique, ont été déterminées par MM. Berthelot et Werner (1).

Chaleur de dissolution ($C^7H^6O^3$ anhydre + 200 mol. d'eau).

	cal
Acide méta-oxybenzoïque....................	— 6,18
— para-oxybenzoïque....................	— 5,78

Chaleur de neutralisation ($C^7H^6O^3$ diss. + NaOH diss. vers 13°).

	cal
Acide méta-oxybenzoïque..................	+ 12,99
— para-oxybenzoïque..................	+ 12,73

J'ai déterminé les chaleurs de dissolution dans l'eau des sels neutres de soude anhydres $C^7H^5O^3Na$ (*pm* = 160 gr. dans 4 lit.).

	cal
Méta-oxybenzoate de soude...............	+ 0,26
Para-oxybenzoate de soude...............	+ 0,32

Ces derniers m'ont permis de calculer les chaleurs de formation des sels de soude solides à partir de l'acide et de la base solides :

	cal
(Méta) $C^7H^6O^3$ sol. + NaOH sol. = $C^7H^5O^3Na$ sol. + H^2O sol...	+17,77
(Para) $C^7H^6O^3$ sol. + NaOH sol. = $C^7H^5O^3Na$ sol. + H^2O sol...	+17,79

Les acides méta et para-oxybenzoïques ont sensiblement la même valeur acidimétrique, cette valeur est de très peu supérieure à celle de l'acide benzoïque (+ 17c,4).

N° 60. — Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore; par M. Ad. CARNOT.

On a déjà proposé bien des méthodes pour le dosage de ces trois corps dans un mélange de sels haloïdes. Si je me décide à en présenter encore une nouvelle, c'est parce qu'elle me semble réunir des qualités de simplicité, de rapidité et d'exactitude, que l'on ne trouve pas ensemble dans les méthodes antérieures.

J'ai d'ailleurs utilisé les excellentes indications données par Frésénius (2) pour le dosage de l'iode, et j'ai mis à profit quelques observations de M. Dechan (3) et de M. Baubigny (4), relativement au brome.

La méthode est fondée sur les réactions suivantes : dans un

(1) *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 7, p. 148 et 167.
(2) Frésénius, *Traité d'anal. chim. quantit.*, 6e édit. française, p. 403.
(3) *Chem. Soc.*, t. 49, p. 682; *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. 2, p. 331,
(4) *Comptes rendus*, 2 novembre 1897, t. 125, p. 654.

mélange de chlorures, de bromures et d'iodures en dissolution, l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses peut déplacer entièrement l'iode à froid, sans agir en aucune manière sur les acides chlorhydrique et bromhydrique ; l'iode peut être alors entièrement dissous et enlevé par le sulfure de carbone. En ajoutant de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, on n'isole le brome que très partiellement à froid, mais on peut réussir à l'isoler entièrement en chauffant au voisinage de 100° pendant une demi-heure à une heure, puis laissant refroidir et dissolvant par le sulfure de carbone. Il n'y a mise en liberté, dans l'un ni dans l'autre cas, d'aucune trace de chlore; le dosage de ce corps peut être fait ensuite par l'azotate d'argent.

L'iode libre est dosé volumétriquement par l'hyposulfite de sodium ajouté dans le sulfure de carbone jusqu'à la décoloration exacte ; pour le brome, on opère de même, en ajoutant d'abord de l'iodure de potassium, puis faisant disparaître exactement la coloration violette donnée par l'iode libre au moyen de l'hyposulfite en solution titrée.

Une série d'expériences faites sur les proportions les plus variées de chlorure, de bromure et d'iodure ont montré la précision des résultats, moyennant l'observation des précautions qui vont être indiquées.

1° *Iode.* — La solution neutre des sels, étendue à un volume de 200 cc. environ, est introduite dans un entonnoir à boule de 350 à 400 cc. de capacité, bien fermé, à la partie supérieure, par un bouchon à l'émeri et, à la partie inférieure, par un robinet de verre, à parois assez peu épaisses pour ne pas risquer de se fendre lorsqu'on les chauffe au bain-marie.

On fait tomber dans la solution froide une dizaine de gouttes d'acide sulfurique saturé de vapeurs nitreuses (produites par la réaction de l'acide azotique concentré sur l'amidon), puis on verse de 10 à 15 cc. de sulfure de carbone pur.

On fixe le bouchon de verre et l'on agite vigoureusement et à plusieurs reprises ; on laisse alors le sulfure de carbone se réunir, on agite un peu pour faire tomber au travers du liquide les petites gouttelettes de sulfure, qui sont restées attachées aux parois de la boule. Le sulfure de carbone est coloré en violet foncé, s'il y a une quantité notable d'iode, en violet clair ou en rose, s'il y en a très peu ; il se distingue très aisément de la solution aqueuse et remplit la partie inférieure de la boule et le tube fin jusqu'au robinet de verre. On ouvre doucement le robinet et l'on fait écouler le sulfure coloré sur un filtre de papier préalablement mouillé d'eau, on ferme

le robinet au moment où la solution aqueuse s'y présente. On ajoute de nouveau 10 cc. environ de sulfure de carbone et l'on agite comme précédemment; le réactif n'est, en général, coloré que très faiblement par l'iode; on fait tomber encore trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique nitreux et, après nouvelle agitation, qui ne doit produire aucun changement de teinte, si la première opération a été bien conduite, on laisse rassembler et l'on fait écouler le sulfure de carbone sur le même filtre, qu'on préserve de l'évaporation par une plaque de verre.

L'introduction de 2 ou 3 cc. de sulfure de carbone et d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique nitreux permet de recueillir les fines gouttelettes de sulfure qui peuvent être restées à la surface du liquide, de s'assurer que le déplacement de l'iode est complet et de balayer la petite quantité de sulfure faiblement coloré, contenue dans la voie du robinet de verre.

Le sulfure de carbone, réuni sur le filtre mouillé, est bien lavé à l'eau froide. Les premières eaux seules sont recueillies et ajoutées au liquide aqueux de la boule de verre pour la suite de l'analyse. En perçant le filtre, on fait passer le sulfure de carbone dans une petite fiole, fermée à l'émeri, avec 30 cc. environ d'une solution à 1/2 0/0 de bicarbonate de sodium. On verse alors, au moyen d'une burette graduée, une solution d'hyposulfite de sodium titrée (décinormale ou centinormale) jusqu'à décoloration complète du sulfure de carbone. On agite vigoureusement après chaque addition du réducteur. Le phénomène est très net et l'exactitude des résultats est aussi complète que possible, non seulement en présence des chlorures, ainsi que l'avait observé Frésénius, mais aussi en présence des bromures.

2° *Brome.* — Pour doser le brome, on verse dans la boule de verre à robinet quelques centimètres cubes d'acide chromique à 10 0/0 et 3 ou 4 cc. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; on met aussitôt le bouchon à l'émeri et l'on ferme solidement la boule, qu'on place et qu'on laisse flotter dans un bain-marie à 100° pendant une demi-heure à une heure. On la sort alors et on la laisse refroidir entièrement, puis on introduit du sulfure de carbone et l'on procède, comme je l'ai expliqué pour l'iode, par trois épuisements successifs. Le sulfure de carbone est reçu sur un filtre mouillé, puis lavé à l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne présente plus d'acidité.

On fait alors tomber le sulfure dans un flacon à l'émeri, où l'on ajoute un peu d'iodure de potassium en dissolution et 30 cc. de bicarbonate de sodium. On agite vigoureusement à plusieurs reprises. Le

brome déplace une proportion équivalente d'iode qui, devenu libre, donne au dissolvant une coloration violette beaucoup plus visible que ne l'était la teinte jaune brun produite par le brome. La détermination de l'iode se fait, comme précédemment, par l'hyposulfite de sodium titré et l'on n'a plus, pour connaître le poids correspondant du brome, qu'à multiplier le poids de l'iode par le coefficient 80/127.

3° *Chlore.* — La solution acide, dont on a enlevé l'iode et le brome et à laquelle on a réuni les premières eaux de lavage, est versée dans un vase à précipitation, étendue d'eau à 500 cc. environ, additionnée d'azotate d'argent, puis chauffée de façon à rassembler le chlorure. Le précipité se trouve coloré par un peu de chromate d'argent; pour le purifier, on décante la liqueur après refroidissement et on la remplace par un peu d'eau chaude légèrement azotique ; on laisse encore refroidir et on lave par décantation. Le chlorure d'argent, devenu complètement blanc, est reçu sur un filtre taré, puis séché et pesé avec les précautions habituelles.

Le dosage du chlore est, des trois, celui auquel on attache le moins d'importance dans la plupart des cas. Au lieu d'opérer comme je viens de le dire, on pourra presque toujours se contenter d'un dosage par différence, qu'un procédé volumétrique permet d'obtenir rapidement de la façon suivante :

On peut opérer sur la solution privée d'iode, provenant de la première opération, et en faire deux portions : l'une est traitée en vue du dosage du brome, comme il vient d'être dit ; l'autre est précipitée par une quantité mesurée d'azotate d'argent titré; on détermine ensuite l'excès d'argent, en se servant de sulfocyanure comme solution titrée et d'alun de fer comme indicateur; d'après le dosage du brome, on sait la quantité d'azotate d'argent qu'il a consommée et, par différence, on calcule aisément le chlore.

On peut aussi, surtout si les chlorures sont en proportion beaucoup plus grande que les iodures et bromures, ne prendre que 1/10 ou 1/50 de la solution neutre primitive, y ajouter du chromate de potassium comme indicateur et verser, avec la burette graduée, de l'azotate d'argent titré jusqu'à apparition de la teinte rouge du chromate. Retranchant alors de l'azotate d'argent employé celui qui correspond à l'iode et celui qui correspond au brome, on a celui qui a été précipité par le chlore.

Le chlore se trouve donc facilement dosé par l'un de ces procédés.

Le tableau suivant, montrant les résultats d'une série d'essais faits sur des proportions importantes ou, au contraire, très faibles

de chacun des trois corps, permettra d'apprécier la précision à laquelle on arrive couramment par cette méthode.

PROPORTIONS mises en expérience.						HYPOSULFITE employé pour		PESÉE	ÉLÉMENT RETROUVÉ.		
Iodure.	Bromure.	Chlorure.	I.	Br.	Cl.	I.	Br.	AgCl.	I.	Br.	Cl.
mgr	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr	cc	cc	mgr	mgr	mgr	mgr
200	100	200	153,0	67,2	95,2	22,3	15,2	380	152,5	65,3	94,0
100	100	100	76,5	67,2	47,6	11,2	15,4	»	76,6	66,2	»
100	200	100	76,5	134,4	47,6	11,2	31,0	192	76,6	133,3	47,5
20	40	200	15,3	26,9	95,2	2,2	6,3	»	15,0	27,1	»
5	50	200	3,8	33,6	95,2	0,6	7,8	»	4,1	33,5	»
1	100	600	0,8	67,2	285,6	0,1	15,3	»	0,7	65,8	»
»	20	500	»	13,4	238,0	»	3,1	»	»	13,3	»
»	10	200	»	6,7	95,2	»	1,5	»	»	6,4	»
»	5	200	»	3,4	95,2	»	0,7	»	»	3,0	»
»	1	200	»	0,7	95,2	»	0,1	»	»	0,4	»
100	100	20	76,5	67,2	9,5	11,2	15,5	39	76,6	66,6	9,6
100	100	5	76,5	67,2	2,4	11,2	15,6	10	76,6	67,1	2,5

Pour une simple *recherche qualitative* de faibles quantités d'iodure et de bromure, en présence d'un grand excès de chlorure alcalin, on peut recommander la marche suivante :

1° Séparer l'iode dans un peu de solution neutre par l'acide sulfurique nitreux et le rassembler dans quelques gouttes de sulfure de carbone. La coloration violette ou rose est extrêmement sensible;

2° L'iode ayant été éliminé, ajouter à la liqueur, placée dans un petit ballon, un peu d'acide chromique et d'acide sulfurique, puis chauffer jusqu'à ébullition, en plaçant à l'ouverture un papier jaune à la fluorescéine, dont M. Baubigny a fait connaître la préparation et la sensibilité pour des traces de brome. Les plus faibles quantités de brome seront révélées par la teinte rose caractéristique.

N° 61. — Sur la précipitation de l'urée par l'acide phosphotungstique; par M. CHASSEVANT.

La méthode classique qui permet de séparer l'urée des autres produits azotés cristallisables de l'urine, décrite par Pfluger et Bleibtreu (*Pfluger's Archiv.*, t. 44, p. 78-113), consiste à précipiter les substances azotées autres que l'urée par une solution chlorhydrique d'acide phosphotungstique obtenue en ajoutant à 100 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,124 à 900 cc., une solu-

tion au 1/10 d'acide phosphotungstique. Cette solution précipite les corps amidés tels que la créatine, la créatinine, l'acide urique, etc.; l'urée reste en solution ainsi que les sels ammoniacaux. Ayant eu, au cours de recherches, à mettre en œuvre cette méthode, j'ai constaté, il y a déjà plus d'un an, que les solutions d'urée mêlées à cette solution d'acide phosphotungstique donnaient un précipité lorsque la concentration des solutions d'urée dépassait 2 0/0 d'urée. Le précipité est cristallin, et se dissout dans un excès d'eau. Même dans les solutions contenant 2 0/0 d'urée il se produit un trouble. Il se fait dans ces conditions un précipité d'un phosphotungstate d'urée. Lorsqu'on titre la solution limpide surnageante, on s'aperçoit que la proporition d'urée restée en solution est de 2 0/0. N'ayant vu ce fait signalé nulle part, j'ai cru intéressant de le rapporter, et je me propose d'étudier ultérieurement la composition du précipité cristallin, car je ne crois pas qu'on ait décrit le phosphotungstate d'urée. En pratique, ce fait a une grande importance analytique; lorsqu'on veut employer la méthode de Pfluger pour déterminer le coefficient azoturique d'un liquide organique, c'est-à-dire le rapport de l'azote des substances azotées avec celui de l'urée, il faut étendre les solutions, avant de les précipiter par l'acide phosphotungstique, de façon à ce que la teneur en urée soit inférieure à 2 0/0.

N° 62. — **Nouvel uréomètre**; par **M. A. CHASSEVANT**.

Les conditions à réaliser pour obtenir un bon dosage de l'urée par l'hypobromite de soude sont les suivantes :

1° Avoir un appareil d'un maniement facile et simple;

2° Que la graduation du tube jaugeur d'azote soit au 1/10 de centimètre cube;

3° Que l'appareil soit d'une étanchéité parfaite;

4° Que l'équilibre de la température et de la pression soit maintenu dans toutes les parties de l'appareil pendant les opérations;

5° Que les réactifs puissent être introduits séparément et que la réaction se fasse en vase clos.

Le dispositif imaginé répond à ces divers desiderata. L'auteur en donnera ultérieurement une description dans le *Bulletin*.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 MARS 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Est nommé membre résident :

M. le Dr J. LE GOFF, 48, boulevard Saint-Germain.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. DELANGE, interne en pharmacie, asile de Ville-Évrard, présenté par MM. MOUREU et FOURNEAU ;

M. DUPUY (Eugène), 23, rue des Boulangers, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT ;

M. ARONSSOHN (Frédéric), 72, rue Saint-Lazare, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT ;

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LOISON (Édouard), ex-préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, pharmacien de 1re classe à Montoire (L.-et-C.), présenté par MM. OLIVIERO et BÉHAL.

M. PRESSOIR, pharmacien de 1re classe à Port-au-Prince (Haïti), présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. BISTRZYCKI, professeur de chimie générale à Fribourg, présenté par MM. FRIEDEL et THOMAS-MAMERT.

M. WHEELER (Edward), 79, Chapel Saint-Albany (New-York), présenté par MM. PETIT et BÉHAL.

M. CHABRIÉ a déposé un pli cacheté à la date du 10 mars 1898.

M. le Président annonce la mort de Maumené, l'un des doyens de la Société chimique. Indépendamment des théories qui ne relèvent que de la conscience personnelle, M. Maumené a rendu des services à la science et à l'industrie; à côté de travaux de chimie pure, il

suffit de rappeler ses études sur le suint, sur le sucre et sur les vins. Un livre consacré à l'étude de ces derniers, intitulé : *Traité théorique et pratique du travail des vins*, a reçu du public un excellent accueil.

M. le Président présente la thèse de docteur ès sciences de M. Granger, sur les phosphures métalliques.

La Société a reçu :

Un opuscule du Dr E. Barral, intitulé : *Résumé et tableaux d'analyse minérale qualitative ;*

L'intermédiaire des biologistes ;

Les annales de la brasserie et de la distillerie ;

Le bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale ;

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, de J. H. Van't Hoff (première partie, *chimie dynamique*).

M. C. Marie a obtenu par l'ébullition d'un mélange d'acide hypophosphoreux cristallisable et d'acétone ordinaire, deux acides phosphorés. — Le premier, qui résulte de la condensation de 1 molécule d'acide et de deux d'acétone, a pour formule $C^6H^{15}O^4P$, et fond à 185°. — L'auteur décrit les sels de plomb et d'argent et le dérivé diacétylé de cet acide.

Le second résulte de la condensation d'une molécule d'acide et d'une d'acétone. — On l'extrait en saturant par CO^3Pb le résidu de la préparation du premier. — On a ainsi un sel de plomb $C^6H^{16}O^6P^2Pb$, d'où, par l'hydrogène sulfuré, on extrait un acide $C^3H^9O^3P$ fondant vers 52°.

La benzophénone donne une réaction semblable dont l'auteur continue l'étude.

M. Mouneyrat a appliqué, dans la série de l'éthane, la méthode de chloruration qu'il a proposée dans le dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique*, à la préparation d'un certain nombre de produits chlorés qui n'avaient jusqu'ici été obtenus par aucune méthode satisfaisante.

1° Le chlorure d'éthylène (CH^2Cl-CH^2Cl), chauffé seul avec du $AlCl^3$, donne de l'acétylène ;

2° En lançant dans le mélange de CH^2Cl-CH^2Cl et $AlCl^3$ chauffé à 70°, il donne du tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2-CHCl^2$;

3° Si on lance dans le mélange précédent ($CH^2Cl-CH^2Cl+AlCl^3$) à la fois du chlore et de l'acétylène, ce dernier gaz se chlore facilement dans la condition pour donner exclusivement du

($CHCl^2$-$CHCl^2$). C'est là un excellent moyen de préparation de ce corps, car nous avons deux réactions qui tendent à la fois vers le memê but :

(1) $$CH^2Cl\text{-}CH^2Cl + Cl^4 = 2HCl + CHCl^2\text{-}CHCl^2,$$

(2) $$CH \equiv CH + Cl^4 = CHCl^2\text{-}CHCl^2.$$

Ici, il n'y a jamais à craindre les explosions qui sont inévitables dans toutes les autres méthodes;

4° Le chlore se fixe également très bien sur $CHCl^2$-$CHCl^2$ chauffé à 110° en présence de $AlCl^3$ pour donner de l'hexachloréthane :

$$CHCl^2\text{-}CHCl^2 + Cl^4 = CCl^3\text{-}CCl^3 + 2HCl.$$

M. G. Bertrand indique les principaux résultats qu'il a obtenus en faisant agir la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents. Il a pu préparer ainsi une série de nouveaux sucres, vraisemblablement cétoniques, dérivant de l'érythrite, de l'arabite, de la perséite et de la volémite, par perte de H^2. La glycérine donne la dioxyacétone. Au contraire, le glycol, la xylite et la dulcite résistent à l'oxydation.

En comparant ces résultats avec la formule de structure des alcools examinés, M. Bertrand tire quelques conclusions qui permettront sans doute d'utiliser la bactérie du sorbose non seulement pour la préparation de nouveaux sucres, mais aussi élucider la constitution des corps de cette série. Ainsi, le sorbose devra avoir pour formule :

$$CH^2OH - CO - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - CH^2OH$$

Par hydrogénation en milieu acide, il donne deux hexites, séparables à l'état d'éther acétique ; l'un est droit et correspond à la sorbite ; l'autre est gauche et doit être celui de l'idite.

M. Urbain communique à la Société ses recherches sur les terres yttriques.

M. Blondel a préparé des phosphochromates de potassium, ammonium, baryum, plomb, argent, mercure, bien cristallisés, et accidentellement du bichromate de plomb. Il a obtenu, en outre, des arséniochromates analogues aux phosphochromates correspondants.

MM. Flatau et Labbé ont continué leurs recherches sur l'essence de Portugal. Ils ont extrait de 1,5 à 2 0/0 d'un éther solide (point de fusion, 64-65°) non saturé — dont ils ont fait le dérivé bromé

(point de fusion 56-57°). — Ils ont fait également le dérivé bromé de l'acide lui-même — (94-96°) — qui absorbe à peine deux molécules de brome et qui correspond à un acide, à deux liaisons à poids moléculaire élevé (en $C^{20}H^{36}O^{2}$ ou $C^{21}H^{38}O^{2}$).

MM. Flatau et Labbé ont repris l'étude de l'essence de mandarine (citres amanhim) et y ont caractérisé à côté de 98/100 de limonène 0,5 à 1 0/0 du même éther qu'ils ont extrait du Portugal, ainsi que des traces de citral.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 63. — Action du chlorure d'aluminium sur le chloral anhydre; par M. A. MOUNEYRAT.

Alphonse Combes [*Ann. Chim. Phys.* (6), t. **12**, p. 269], en chauffant à 70° un mélange de chlorure d'aluminium et de chloral anhydres dans des proportions correspondant à l'équation

$$(\alpha)\qquad 3[CCl^3\text{-}COH] + AlCl^3 = 3[CCl^2{=}CCl^2] + Al(OH)^3.$$

on a obtenu du perchloro-éthène ($CCl^2{=}CCl^2$) et une huile qu'il a démontré être un polymère du chloral. D'après ce chimiste, ainsi que l'indique l'équation (α), le corps ($CCl^2{=}CCl^2$) résulterait de l'action directe du chlorure d'aluminium sur le chloral. En employant les mêmes proportions de réactifs et à la température du bain-marie, j'ai trouvé des résultats qui me conduisent à une conclusion différente de celle d'Alphonse Combes.

Dans un ballon parfaitement sec de 1,500 centimètres cubes de capacité, j'ai introduit 882 gr. de chloral anhydre ; dans ce ballon refroidi par de l'eau additionnée de quelques fragments de glace, j'ai ajouté, par petites portions et en remuant chaque fois 167 gr. de chlorure d'aluminium très finement pulvérisé et parfaitement anhydre. Après l'introduction complète de ce dernier corps et quelques instants de repos, la masse est devenue complètement solide. Le ballon, placé sur un bain-marie, est surmonté d'un réfrigérant ascendant. La masse, sous l'influence de la chaleur, devient fluide et prend l'aspect d'une huile brune, épaisse, lourde. En même temps, un dégagement régulier d'acide chlorhydrique se produit.

On maintient la température de 100° jusqu'à ce que ce dégagement cesse totalement. A ce moment, on fait couler le liquide encore chaud dans de l'eau chlorhydrique additionnée de quelques fragments de glace et l'on agite fortement. Des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent ; en même temps se fait entendre un bruit analogue à celui qu'on perçoit lorsqu'on trempe un fer rouge dans l'eau froide. Ce fait montre qu'une grande quantité de chlorure d'aluminium anhydre existe encore dans la masse.

Au fond de l'eau est tombée une huile épaisse, lourde, brunâtre, qu'on lave à plusieurs reprises d'abord à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau distillée. Cette huile, ainsi débarrassée du chlorure d'aluminium et séchée au chlorure de calcium, est soumise à la distillation fractionnée au moyen d'une colonne de Lebel et Henninger à deux boules. Après une série de rectifications, on obtient une petite quantité de liquide passant au-dessous de 100°, c'est du chloral non attaqué, à 120-121° une petite quantité d'éthylène perchloré ($CCl^2=CCl^2$), à 159-160° une quantité notable de (CCl^3-CCl^2H) pentachloréthane (130 gr. pour la quantité de chloral employé) ; au-dessus de 160° passe une huile épaisse, lourde, à odeur fort désagréable prenant à la gorge.

Cette expérience nous montre ce fait intéressant que le chlorure d'aluminium, agissant sur le chloral, a donné du pentachloréthane ; c'est-à-dire qu'une partie du chlorure d'aluminium s'est comportée vis-à-vis du chloral tout comme l'aurait fait le pentachlorure de phosphore, c'est-à-dire qu'on a :

$$3[CCl^3-COH] + [AlCl^3]^2 = Al^2O^3 + [CCl^3-CCl^2H]^3.$$

Le pentachloréthane ainsi formé se trouvant en présence de chlorure d'aluminium non altéré, se transforme, ainsi que je l'ai démontré (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. **XIX-XX**, n° 5) en éthylène perchloré, conformément aux équations suivantes :

$$(1) \qquad CCl^3-CCl^2H + AlCl^3 = CCl^3-CCl^2-AlCl^2 + HCl,$$

$$(2) \qquad CCl^3-CCl^2-AlCl^2 = CCl^2=CCl^2 + AlCl^3.$$

En un mot, la formation de ($CCl^2=CCl^2$) n'est pas directe, elle n'est que le résultat de la décomposition du pentachloréthane tout d'abord formé.

Quant à l'huile qui passe au-dessus de 160°, elle paraît être identique à celle obtenue par Alphonse Combes.

N° 64. — Chloruration du sulfure de carbone en présence du chlorure d'aluminium; par M. A. MOUNEYRAT.

Vu la puissante action chlorurante du chlorure d'aluminium dans la série grasse, je me suis demandé si le sulfure de carbone, chloré en présence de ce puissant agent de synthèse, se comporterait comme avec l'iode.

A cet effet, j'ai placé dans un ballon bien sec de 1 litre de capacité, 300 gr. de sulfure de carbone pur et sec et 5 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. Ce ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant et souvent agité, a été chauffé pendant une demi-heure environ à la température d'ébullition du sulfure de carbone, puis abandonné à lui-même de façon à lui laisser reprendre la température ordinaire. Tandis que cette température est maintenue constante par un courant d'eau froide, on lance dans le ballon un courant régulier de chlore sec. Ce gaz est totalement absorbé. Pour étudier la marche de la réaction, j'ai déterminé, avant de faire arriver le chlore, le poids total du ballon. L'accès du chlore a été arrêté, lorsque l'augmentation de poids s'est trouvée égale à 426 gr., de façon à voir s'il se formait ici, comme dans le cas de l'iode, du chlorosulfure de carbone, conformément à l'équation

$$2[CS^2] + Cl^6 = 2[CSCl^2] + (SCl)^2.$$

Le contenu du ballon, soumis alors à la distillation fractionnée au moyen d'une colonne de Lebel et Henninger à 5 boules, m'a donné d'abord du sulfure de carbone non attaqué, du tétrachlorure de carbone CCl^4 et un liquide rougeâtre bouillant exactement à 135° : c'est du chlorure de soufre auquel on attribue la formule (S^2Cl^2). Quant au produit passant entre 70° et 80°, il est exclusivement formé de tétrachlorure de carbone, car traité par l'aniline, il ne donne pas trace de phénylsulfocarbimide preuve qu'il n'y a pas de $CSCl^2$ bouillant à 73°,5. Il est à noter que si on abandonne au repos du sulfure de carbone arrivé à ce point de chloruration, il ne tarde pas à laisser déposer de gros cristaux de soufre octaédrique.

Pour transformer complètement le sulfure de carbone en tétrachlorure, on arrête la chloruration lorsque, pour les 300 gr. de CS^2 employé, l'augmentation de poids du ballon est devenue égale à 852 gr., c'est-à-dire lorsque la réaction suivante a eu lieu :

$$2[CS^2] + Cl^{12} = [CCl^4]^2 + [S^2Cl^2]^2.$$

Le produit de la réaction, soumis alors à la distillation, donne exclusivement : un produit passant entre 70° et 90°, c'est du tétra-

chlorure de carbone à peu près pur, puis le thermomètre monte rapidement à 125° et se fixe à 135°. Le produit qui distille à ce moment est constitué par du chlorure de soufre S^2Cl^2.

On voit d'après cette expérience que le sulfure de carbone en présence du chlorure d'aluminium passe totalement à l'état de tétrachlorure avant que le soufre passe à l'état de chlorure SCl^2. Dans le cas de l'iode, au contraire, ainsi que l'a montré Klason [*D. ch. G.*, t. **20**, p. 2376; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **49**, p. 255], le corps S^2Cl^2 passe à l'état de SCl^2 en même temps que le corps $CSCl^2$ se transforme en CCl^4 et SCl^2. Il en résulte que dans le cas du chlorure d'aluminium, la chloruration marche avec moins de chlore au moins deux fois plus vite que dans le cas de l'iode. De plus, dans le cas du chlorure d'aluminium, la séparation du tétrachlorure de carbone est beaucoup plus facile que dans le cas de l'iode. On se trouve, en effet, en présence de deux corps que la distillation simple sépare très facilement, l'un CCl^4 passant au-dessous de 100°, l'autre à 135° (S^2Cl^2).

Tous ces faits ont été vérifiés par des expériences comparatives.

J'ai également étudié l'action du brome sur le sulfure de carbone en présence du chlorure ou du bromure d'aluminium anhydre. Après avoir chauffé pendant un certain temps au bain-marie, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, un mélange de sulfure de carbone, chlorure d'aluminium et de brome en proportions correspondant à l'équation

$$2[CS^2] + Br^{12} = [CBr^4]^2 + (S^2Br^2)^2,$$

jusqu'à disparition à peu près complète du bromure, j'ai distillé la masse d'abord au bain-marie pour séparer le brome qui n'avait pas réagi. Le résidu de la distillation a été dissous dans l'éther et la solution éthérée précipitée par l'alcool a abandonné par repos et évaporation lente du bromure de carbone CBr^4. Les rendements laissent ici beaucoup à désirer, et c'est là plutôt un procédé de formation que de préparation du CBr^4.

(Travaux faits au laboratoire de chimie organique, de la Faculté des sciences de Paris).

N° 65. — Sur le phosphoglycérate de chaux et sur le dosage des phosphoglycérates neutres; par MM. ADRIAN et TRILLAT.

Dans une revue spéciale, (1) nous avons examiné le phosphoglycérate de chaux au point de vue pharmaceutique; dans cet article

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1897, t. **6**, p. 433 et 481.

nous nous bornerons à résumer le résultat de nos observations concernant le côté chimique.

Les divers auteurs qui se sont occupés de ce corps l'ont généralement décrit comme étant formé d'une poudre amorphe. Examinée au microscope, cette poudre se présente en effet à l'état amorphe, transparente, avec des cassures brillantes, mais sans qu'il soit possible d'y reconnaître une forme cristalline.

D'après nos recherches, on peut obtenir le phosphoglycérate de chaux à l'état cristallisé. Il suffit, pour arriver à ce résultat, de débarrasser le phosphoglycérate de chaux du commerce de la glycérine et des impuretés qu'il contient et de précipiter la solution aqueuse par la chaleur; le précipité formé, vu au microscope, est composé de fines aiguilles régulières; si on les abandonne en les exposant à l'air, elles se déforment peu à peu et finissent par se transformer en poudre amorphe. Ce phénomène peut être facilement suivi sous le champ du microscope en examinant le produit précipité et encore humide.

Nous avons soumis à l'analyse le glycérophosphate de chaux ainsi obtenu et fortement desséché. Nous avons obtenu les chiffres suivants: acide phosphorique, 32.93 0/0; chaux, 26 0/0.

La théorie pour la formule $PhO \begin{cases} OC^3H^3(OH)^2 \\ O \\ O \end{cases} \!\!> Ca$ étant: acide phosphorique, 33.80 0/0; chaux, 26.66 0/0, le phosphoglycérate de chaux correspond donc sensiblement à un sel anhydre. Les formules correspondant à un sel plus ou moins hydraté et données par plusieurs auteurs, s'appliquent probablement à un produit moins desséché. En dehors de ces formules, avec une ou deux molécules d'eau, on peut donc admettre l'existence de glycérophosphate de chaux anhydre, comme d'ailleurs celle d'autres phosphoglycérates, telle que le phosphoglycérate de cuivre qui nous a donné à l'analyse des chiffres concordant avec un sel anhydre.

Nous avons fait remarquer ailleurs la remarquable propriété des solutions aqueuses de glycérophosphate de chaux, de se laisser pour ainsi dire coaguler par la chaleur. Le phénomène de la précipitation commence à se produire facilement à la température de 32°; elle devient abondante à 40° et elle est presque totale à l'ébullition. Cette propriété fournit un moyen de purifier le produit, car elle permet d'éliminer la glycérine libre, les acides phosphoglycérique ou phosphorique qui peuvent être retenus. Le phosphoglycérate de chaux n'est pas sensiblement décomposé par l'action de la chaleur prolongée, contrairement à l'opinion généralement admise.

Dosage volumétrique des phosphoglycérates. — Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique de titre connu à une dissolution aqueuse et froide d'un phosphoglycérate neutre, en se servant de l'hélianthine comme indicateur, on remarque que le virage apparaît dès qu'on a ajouté une demi-molécule d'acide pour une molécule de sel neutre. Ce fait indique que l'acide sulfurique transforme le phosphoglycérate neutre en sel acide et que ce dernier n'est plus décomposé par l'acide sulfurique, au moins à froid. La réaction est donc la suivante :

$$2PhO\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>Ca \atop \quad OC^3H^5(OH)^2 + H^2SO^4 = Ca\begin{cases}O.PhO.OH.O.C^3H^5(OH)^2\\O.PhO.OH.O.C^3H^5(OH)^2\end{cases} + CaSO^4.$$

On peut déduire de là un procédé rapide de dosage des phosphoglycérates neutres, à condition que ceux-ci ne renferment ni phosphoglycérates acides, ni phosphates, ce dont on peut s'assurer par un examen préalable.

1er *Exemple.* — 0^{gr},2364 de phosphoglycérate de chaux séché à 130° et répondant à la formule $PhO^4CaC^3H^5(OH)^2 + H^2O$ ont été dissous dans 300 cc. d'eau froide. Après avoir ajouté quelques gouttes d'une solution d'hélianthine, on a titré au moyen d'une solution d'acide sulfurique jusqu'au virage rouge. Il a fallu 0^{cc},9 d'acide sulfurique au titre de 1^{éq},16 par litre, ce qui correspond à : phosphoglycérate de chaux, 0^{gr},238; théorie, 0^{gr},2364.

2e *Exemple.* — On a dissous 1^g,4596 de sel de baryum répondant à la formule $PhO^4BaC^3H^5(OH)^2 + H^2O$ dans 300 cc. d'eau et on a ajouté de l'acide sulfurique titré jusqu'à acidité à l'hélianthine. Il a fallu 4^{cc}, 2 d'acide à 1^{éq},05 par litre, ce qui correspond à : phosphoglycérate de Ba, 1^{gr},4332; théorie, 1^{gr},4596.

Mode opératoire. — Les exemples précédents permettent d'adopter le procédé suivant pour titrer les phosphoglycérates neutres en l'absence de phosphates.

On dissout 1 gr. environ du produit à analyser dans 400 cc. d'eau à froid. Après avoir ajouté quelques gouttes d'une solution d'hélianthine, on titre, au moyen de l'acide sulfurique normal, jusqu'à apparition du virage acide.

Si n représente le nombre de centimètres cubes employés, M le poids moléculaire du sel, P son poids effectif, on aura, pour 100, la richesse du produit par l'équation suivante :

$$X = \frac{n}{1000} \times M \times \frac{100}{P} = \frac{nM}{P.10}.$$

Dosage de l'acide phosphorique en présence d'un phosphoglycérate et de la glycérine. — Nous avons vérifié que la glycérine ne gênait pas la titration par les indicateurs.

On sait que l'acide phosphorique exige une molécule de potasse pour être neutre à l'hélianthine et une nouvelle molécule de potasse pour être neutre à la phtaléine. 10 cc. d'une solution d'acide phosphorique à 0,6030 par litre ont été dilués et mélangés à 10 cc. d'une solution de phosphoglycérate de chaux neutre avec quelques gouttes de glycérine. La solution de potasse employée à la titration était à 0,8677 par litre.

		Théorie.
	cc	cc
Titration à l'hélianthine..........	6,9	6,9
— à la phtaléine..........	13,9	13,8

Dosage de l'acide phosphorique en présence de glycérine, d'un phosphoglycérate neutre et d'un phosphoglycérate acide, ou vice versa. On a préparé une solution de phosphoglycérate acide de chaux. 10 cc. de cette solution exigeaient $0^{cc},5$ de potasse pour la titration à l'héliantine, et $2^{cc},2$ pour la titration à la phtaléine. On a mélangé : 10 cc. de cette solution; 10 cc. de la solution d'acide phosphorique titré; 10 cc. de la solution de glycérophosphate acide et quelques gouttes de glycérine. Ce mélange a exigé :

	cc
Titration à l'hélianthine.....................	7,3
— à la phtaléine.....................	16,1

Or, d'après les données précédentes, la somme des acidités se répartit de la manière suivante :

	Hélianthine.	Phtaléine.
	cc	cc
Glycérophosphate acide..........	0,5	2,2
Acide phosphorique..............	6,9	13,9
Total..................	7,4	16,1

On peut donc doser l'acide phosphorique en présence de la glycérine, d'un phosphoglycérate neutre et d'un phosphoglycérate acide, en opérant en solution diluée.

Réciproquement, on peut doser un phosphoglycérate acide en présence de l'acide phosphorique libre en soustrayant de l'acidité à la phtaléine le double de l'acidité à l'hélianthine.

N° 66. — Contribution à l'étude de la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine; par MM. ADRIAN et TRILLAT.

Les méthodes de dosage que nous venons d'indiquer permettent d'aborder l'étude de l'action de l'acide phosphorique sur la glycérine.

Faisons remarquer de suite que ces réactions sont beaucoup plus compliquées que nous le pensions au début et que notre travail, commencé dans le but d'isoler l'acide phosphoglycérique, nous a conduit, au contraire, à supposer qu'il était impossible de l'obtenir à l'état pur.

D'après Pelouze, on obtiendrait de l'acide glycérophosphorique en mélangeant la glycérine avec de l'acide phosphorique vitreux. Après avoir chauffé à 100°, le liquide étendu d'eau et saturé au carbonate de baryte est filtré, le glycérophosphate de baryte est ensuite traité par la quantité exacte d'acide sulfurique pour précipiter la baryte et mettre l'acide phosphoglycérique en liberté.

Nous avons cherché à préparer l'acide phosphoglycérique par la méthode de Pelouze et nous avons obtenu un produit analogue à de la cire blanche.

Soumis à l'analyse, nous avons reconnu que sa composition correspondait en partie à celle du glycérophosphate acide de baryte. Par cette méthode, nous avons toujours obtenu un résidu fixe à la calcination.

Nous avons essayé de décomposer le glycérophosphate de potasse par l'acide tartrique. Comme précédemment, nous avons obtenu une masse visqueuse, constituée, en grande partie, par du glycérophosphate acide de potasse.

Enfin, nous avions pensé pouvoir régénérer l'acide phosphoglycérique en décomposant par l'hydrogène sulfuré les glycérophosphates de plomb et de cuivre. Ce procédé donne naissance à de l'acide phosphorique.

Il ressort donc de ces résultats que l'acide phosphoglycérique ne peut être obtenu à l'état chimiquement pur :

1° Parce que la concentration décompose cet acide ;

2° Parce que l'on obtient des sels acides qui restent dissous dans l'acide phosphoglycérique.

L'acide phosphoglycérique du commerce n'est qu'un mélange, en solution aqueuse, d'acide phosphorique, de glycérine, de phosphoglycérate acide et d'une quantité variable d'acide phosphoglycérique, ainsi que le prouvent les analyses que nous en avons faites.

L'insuccès auquel nous a conduit la recherche de la préparation de l'acide phosphoglycérique par les méthodes précédentes, nous a engagés à nous adresser directement au produit brut de la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine, de manière à éviter la dissolution d'une matière minérale. Nous verrons plus loin que nous n'avons pas isolé l'acide phosphoglycérique, mais un produit

dont la composition se rapprocherait plutôt de celle d'un diéther formé d'une molécule d'acide phosphorique et deux de glycérine, susceptible de régénérer l'acide phosphoglycérique.

Décomposition de l'acide phosphoglycérique. — Du glycérophosphate de baryte a été dissous dans de l'eau additionnée en excès d'une solution titrée d'acide sulfurique et ramené à l'état neutre par la potasse en présence d'hélianthine. Après l'addition d'acide sulfurique, le liquide était chaque fois porté à l'ébullition pendant des espaces de temps variables.

	Après 5 min.	Après 30 min.	Après 1 h.
PhH^3O^4 régénéré provenant de l'acide phosphoglycérique . .	2 %	11 %	15 %

Ces trois exemples démontrent qu'en chauffant les solutions d'acide phosphoglycérique en présence d'un faible excès d'acide sulfurique, il y a régénération d'acide phosphorique; il se forme en même temps de la glycérine que l'on peut extraire par un traitement spécial.

Les mêmes résultats sont obtenus par la concentration de l'acide phosphoglycérique dans le vide; il se forme au fur et à mesure de l'acide phosphorique libre.

Action de l'acide phosphorique sur la glycérine. — En se servant de la méthode et des proportions indiquées par MM. Portes et Prunier pour la préparation du phosphoglycérate de chaux et en effectuant sur la masse des dosages après des espaces de temps variables, on trouve que l'acide phosphoglycérique, ou du moins l'éther susceptible de le régénérer, se forme immédiatement dès le début en très petite quantité. Cette quantité augmente avec la durée de chauffage, mais elle semble ne pas dépasser une certaine limite analogue à une limite d'éthérification. C'est ce que prouvent les essais suivants effectués en tube scellé :

	Après 5 min.	Après 6 h.	Après 48 h.	Après 192 h.
Ac. phosphoglycérique . . .	0.9 %	19.0 %	20.5 %	21.2 %

Une remarque intéressante est la disparition de l'acide phosphorique dans le titrage des produits de la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine.

Si l'on dose d'une part l'acide phosphorique total au moyen de la mixture magnésienne et si l'on effectue le dosage de la même quantité de produit par les liqueurs titrées au moyen des indicateurs, on peut constater qu'une partie de l'acide phosphorique

échappe à l'analyse dans le dosage effectué au moyen de cette dernière méthode :

	Après 2 h.	Après 6 h.
Acide phosphorique primitif........	30.00 %	30.00 %
Acide phosphorique après réaction (dosé par l'hélianthine)...........	27.85	26.15

Cette disparition de l'acide phosphorique, qui ne se manifeste plus aux indicateurs et qui s'accentue avec le chauffage des produits mis en présence, permet d'acquérir la notion de la formation d'un éther neutre ou du moins très peu sensible aux indicateurs, probablement du diéther.

$$PhO\begin{cases}OH\\OC^3H^5(OH)^2\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}.$$

En effet, si l'on enlève par des dissolvants appropriés l'excès d'acide phosphorique et de glycérine qui accompagne le produit brut de leur réaction, on finit par isoler un produit visqueux qui est neutre à l'hélianthine et qui donne à l'analyse les chiffres suivants qui se rapprochent de la composition d'un diéther :

	Trouvé.	Éther $PhO\begin{cases}(OH)^2\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}$.	Diéther $PhO\begin{cases}OH\\OC^3H^5(OH)^2\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}$.
C............	32.30	20.98	29.26
H...........	6.68	5.23	5.70
Ph^2O^5........	25.90	41.28	28.86

Si on traite ce produit par une solution de carbonate de chaux à froid, il ne se décompose que très lentement en acide phosphoglycérique.

En le chauffant en présence de l'eau ou de l'alcool, le produit devient fortement acide à l'hélianthine; il se forme de l'acide phosphorique, de l'acide phosphoglycérique, d'après les équations :

$$PhO\begin{cases}OH\\OC^3H^5(OH)^2\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases} + H^2O = PhO\begin{cases}(OH)^2\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases} + C^3H^5(OH)^3,$$

$$PhO\begin{cases}(OH)^2\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases} + H^2O = PhO(OH)^3 + C^3H^5(OH)^3.$$

L'ensemble de nos observations tend donc à démontrer que l'on ne possède pas encore une méthode permettant d'obtenir l'acide phosphoglycérique à l'état pur, que cet acide se décompose par la chaleur, et même par simple concentration dans le vide en régé-

nérant l'acide phosphorique, que la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine est complexe tout en restant limitée; qu'il en résulte, à côté de l'acide phosphoglycérique, au moins un diéther neutre aux indicateurs, formé d'une molécule d'acide pour deux de glycérine et très lentement décomposable, à froid, par les carbonates alcalins en acide phosphoglycérique.

N° 67. — Sur l'hydrocinnamide; par M. Marcel DELÉPINE.

L'hydrocinnamide ou cinnhydramide $C^{27}H^{24}Az^2$, découvert par Laurent (1), résulte de l'union de l'aldéhyde cinnamique C^9H^8O et de l'ammoniaque avec élimination d'eau :

$$3C^9H^8O + 2AzH^3 = C^{27}H^{24}Az^2 + 3H^2O.$$

Son caractère dominant parmi les autres hydramides est d'être inattaquable par l'acide chlorhydrique bouillant et par les solutions alcooliques de potasse; ces faits ont été établis par Laurent. M. Peine (2) a plus tard confirmé la remarquable stabilité de l'hydrocinnamide : l'acide chlorhydrique fumant ne l'attaque pas, même à 250°; la chaleur ne l'isomérise pas; à température suffisamment élevée, elle se détruit sans donner aucun produit défini. Ces faits sont très intéressants : c'est pourquoi j'ai cru devoir étudier cette substance au point de vue thermochimique dans le but d'en définir exactement le caractère.

Formule. — Tout d'abord, la lecture du travail de M. Peine suscite des observations que j'ai cherché à éclaircir. Ce savant n'a pas trouvé, au produit immédiat de l'action de l'aldéhyde sur l'ammoniaque, la formule $C^{27}H^{24}Az^2$, admise par Laurent; les teneurs en carbone sont notablement plus faibles et s'accordent mieux avec la formule $C^{54}H^{51}Az^5$ résultant de la réaction suivante :

$$6C^9H^8O + 5AzH^3 = C^{54}H^{51}Az^5 + 6H^2O.$$

Voici d'ailleurs la moyenne de ses analyses, en centièmes : Trouvé : C, 84.35; H, 7.07; Az, 7.69 — Calculé pour $C^{54}H^{51}Az^5$: C, 84.27; H, 6.63; Az, 9.10 — et pour $C^{27}H^{24}Az^2$: C, 86.17; H, 6.38; Az, 7.45.

Ce qui frappe dans ces analyses, c'est que l'élément le plus variable quand on passe d'une formule à l'autre, c'est-à-dire l'azote, est de beaucoup inférieur au chiffre 9.10 exigé par la théorie.

(1) *Revue scientifique*, t. 10, p. 119; 1842.
(2) *Berichte*, t. 17, p. 2110; 1884.

Aussi me suis-je demandé si ce corps ne serait pas un hydrate comme l'amarine, l'anisine. En effet, la formule $C^{27}H^{24}Az^2, {}^1/_2H^2O$ exige 0/0 : C, 84.15; H, 6.49; Az, 7.27; O, 2.09, chiffres qui s'accordent mieux avec les résultats de M. Peine qu'avec la formule $C^{54}H^{51}Az^5$.

Du même coup s'explique cette particularité que le corps $C^{54}H^{51}Az^5$, fus. à 106-108°, donne un chlorhydrate $C^{27}H^{24}Az^2,HCl$ d'où l'ammoniaque aqueuse précipite la base $C^{27}H^{24}Az^2$, fus. aussi à 106°; cela devient évident avec la formule $C^{27}H^{24}Az^2, {}^1/_2H^2O$, le produit final étant alors identique au produit initial et hydraté comme lui.

Je me suis attaché à la vérification de ces conséquences. J'ai tout d'abord confirmé la formule $C^{27}H^{24}Az^2, {}^1/_2H^2O$ par l'analyse élémentaire; (Trouvé : C, 83.87-84.20; H, 6.87-6.98; Az, 7.59-6.93 — Calculé : C, 84.15; H, 6.49; Az, 7.27) et établi la non-existence du corps $C^{54}H^{51}Az^5$ soi-disant obtenu comme produit intermédiaire. Ce produit sature, vis-à-vis du tournesol, 12.83 0/0 de SO^4H^2 et 9.01 de HCl; la théorie exige respectivement 12.73 et 9.49 0/0 de ces acides pour la formule $C^{27}H^{24}Az^2, {}^1/_2H^2O$, tandis que le corps $C^{54}H^{51}Az^5$ devrait, en se décomposant selon l'équation :

$$C^{54}H^{51}Az^5 + 3RH = 2C^{27}H^{24}Az^2, RH + AzH^4R,$$

prendre 1 fois et demie plus d'acide. En opérant avec une quantité notable de substance à 84.15 0/0 de carbone et un excès d'HCl en solution alcoolique, puis portant à l'ébullition, précipitant le chlorhydrate formé par addition d'eau (car il est sensiblement insoluble dans l'alcool dilué) et évaporant le liquide filtré à siccité, on n'obtient qu'un résidu insignifiant, ne donnant aucune coloration avec le réactif de Nessler. Avec les doses mises en œuvre, j'aurais dû avoir plus d'un demi-gramme de chlorhydrate d'ammoniaque. Enfin, la base précipitée du chlorhydrate fond à 107° et ne contient aussi que 84 0/0 de carbone.

Action de la chaleur et de l'oxygène. — Le moyen radical de trancher la question sans recourir aux expériences précédentes eut été de doser l'eau par dessiccation dans une étuve chauffée convenablement; malheureusement, ce procédé est impraticable parce que, même avant 100°, l'hydrate d'hydrocinnamide jaunit, s'altère, s'oxyde et peut même perdre au delà du poids théorique. Cette difficile déshydratation est à rapprocher de celle de l'amarine qui ne s'effectue que lentement à 105°; mais on peut la manifester ainsi que les phénomènes concomitants par l'expérience suivante :

on place au fond d'un ballon scellé plein d'air quelques décigrammes d'hydrocinnamide et on le maintient au-dessus d'un bain-marie bouillant pendant plusieurs heures. La substance fond en partie et jaunit; après le refroidissement, le haut du ballon est constellé de gouttelettes d'eau (non alcalines comme le voudrait une perte d'AzH^3); l'analyse du gaz donne la composition suivante :

	I.	II.	Composition de l'air.
CO^2..................	0.0	0.00	0.00
O..................	19.6	19.51	20.85
Az..................	80.4	80.49	81.15

Il y a donc eu oxydation sans formation d'acide carbonique, la quantité d'oxygène absorbé répondant à 1.5 0/0 environ du poids de substance employé ; de plus, l'air du ballon possède une forte odeur d'essence d'amandes amères, ce qui porte à croire que l'oxydation s'est portée sur la partie $C^6H^5-CH=$ du groupe $C^6H^5-CH=CH-CH$ constitutif de l'hydrocinnamide. Ces phénomènes d'oxydation se produisent également à la température ordinaire : conservé en flacons, l'hydrocinnamide jaunit et possède bientôt l'odeur d'aldéhyde benzoïque. C'est le côté exposé à la lumière qui s'attaque le plus rapidement.

L'hydrocinnamide déshydraté se dissout facilement dans le benzène, mais s'en sépare en cristaux impurs, jaunes, dont le point de fusion s'élève jusqu'à 131°. Comme pour l'amarine et pour l'anisine, la déshydratation élève le point de fusion.

Chaleur de formation. — Ces faits montrent la difficulté de partir du produit anhydre pour la détermination de la chaleur de formation. Aussi ai-je employé l'hydrate, quitte à retrancher de la valeur obtenue $1^{Cal},8$, chiffre trouvé pour le $^1/_2H^2O$ de l'amarine. L'erreur possible, de ce chef, est si minime qu'il est plus légitime de procéder, à partir de l'hydrate bien défini, que du corps déshydraté qui a pu s'altérer. (En fait, on trouve avec ce dernier environ $1/150^e$ de moins pour la chaleur de combustion moléculaire.) L'hydrate a donné, par gramme :

$8964^{cal},8$ et $8960^{cal},8$; moyenne $8962^{cal},8$.

Soit, pour une molécule $C^{27}H^{24}Az^2.{}^1/_2H^2O = 385$ gr.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const........	3450,68
— à press. const.......	3453,5

D'où, pour chaleurs de formation

$C^{27} + H^{24} + Az^2 + \frac{1}{2}H^2O$ liq. $= C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ crist.	Cal $-79,4$
$C^{27} + H^{24} + Az^2 = C^{26}H^{24}Az^2$ sol. (calculé)	$-81,2$

et, par suite, pour l'équation génératrice :

$3C^9H^8O$ liq. $+ 2AzH^3$ diss. $= C^{27}H^{24}Az^2$ sol. $+ 3H^2O$ liq... $+2 \times 24^{Cal},2$

Ce chiffre $24^{Cal},2$ mérite toute attention ; il dépasse même celui qui correspond à la formation similaire de l'amarine, de l'anisine et de la furfurine, et *fait rentrer l'hydrocinnamide dans la classe des glyoxalidines.* Sa grandeur suffit à elle seule à expliquer la stabilité de l'hydrocinnamide ; il n'y aurait qu'à répéter ce que j'ai dit précédemment à propos des bases isomères des hydramides (1). Cela revient à dire que l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde cinnamique engendre du premier coup la base isomère ; le véritable hydramide est inconnu et le nom de *cinnamine* conviendrait mieux pour désigner cette base.

S'il en est ainsi, l'hydrocinnamide doit posséder quelques-unes des propriétés de l'amarine ; en effet, j'ai pu préparer des sels, une combinaison avec l'azotate d'argent et enfin le faire réagir sur les éthers halogénés comme on l'avait fait pour l'amarine.

Sels. — M. Peine avait préparé un chlorhydrate et un chloroplatinate. On prépare facilement d'autres sels en ajoutant à une solution alcoolique tiède d'hydrocinnamide la quantité d'acide correspondant à 1 équivalent d'acide : le sel cristallise par le refroidissement. J'ai ainsi obtenu divers sels :

Azotate $C^{27}H^{24}Az^2, AzO^3H$. — Aiguilles qui fondent à 137° après s'être colorées quelques degrés auparavant.

Sulfate $(C^{27}H^{24}Az^2)^2SO^4H^2$. — Analyse, trouvé : SO^4H^2, 11.18 au lieu de 11.53. Aiguilles fondant totalement à 195° après avoir présenté un retrait de 170 à 180°, puis s'être colorées en rouge de 180 à 195°.

Lactate $C^{27}H^{24}Az^2.C^3H^6O^3$. — Analyse, trouvé : C, 77.35 ; H, 6.33 — calculé : C, 77.25 ; H, 6.44. Aiguilles fusibles à 168°.

Il est remarquable de voir l'hydrocinnamide donner un lactate cristallisé, alors que l'amarine ne donne qu'un sirop épais que la chaleur du bain-marie dissocie ; ce fait semble assigner à l'hydrocinnamide une basicité plus forte que celle de l'amarine, en relation d'ailleurs avec sa plus grande chaleur de formation.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 173 ; 1898.

Hydrocinnamide azotate d'argent $(C^{27}H^{24}Az^2)^2AzO^3Ag$. — On sait que l'amarine peut donner avec l'azotate d'argent une combinaison $(C^{21}H^{18}Az^2)^2AzO^3Ag$, soluble dans le chloroforme. Le produit correspondant dérivé de l'hydrocinnamide se prépare très aisément en mêlant les solutions alcooliques des deux constituants; il se précipite une poudre fine qui, après lavages à l'alcool et à l'eau, correspond à la formule ci-dessus. Cette substance est extrêmement soluble dans le chloroforme d'où elle se sépare après évaporation sous forme d'un vernis contenant 11.55 0/0 d'Ag au lieu de 11.71 calculé. La substance pulvérulente obtenue immédiatement contient généralement un peu plus de métal (12 0/0) : c'est une poudre qui s'électrise fortement par le moindre frottement, fusible à 162° en un liquide noir, épais.

Action des éthers halogénés. — L'iodure de méthyle ajouté à une solution éthérée ou alcoolique d'hydrocinnamide y produit des cristaux aiguillés dont la masse s'accroît lentement, en même temps que l'alcalinité disparaît. Ces cristaux, fusibles à 185°, contiennent 24.14 0/0 d'iode, alors que la formule $C^{27}H^{24}Az^2.ICH^3$ exige 24.51 de cet élément. Dans les eaux mères, on trouve un iodhydrate visqueux.

Il est probable que les cristaux sont un mélange contenant à la fois $C^{27}H^{24}Az^2.IH$ ou ICH^3 et $C^{27}H^{23}(CH^3)Az^2.ICH^3$; je n'ai pas cherché à approfondir ce point.

Le chlorure de benzyle donne également des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool, correspondent au chlorhydrate $C^{27}H^{24}Az^2,HCl,3H^2O$, ainsi que le montrent les résultats suivants relatifs à ce sel et à son chloroplatinate séché à 100° :

	Trouvé.	Calculé.
Eau	11.48	11.57
Cl (chlorhydrate déshydraté)..	8.39	8.60
Pt (chloropl. sec)............	16.82-16.66	16.77

Le chlorhydrate sec fondait à 225°; M. Peine avait indiqué 220-221, ainsi que la formule à 3 mol. d'eau. Il n'y a donc pas de doute sur la nature des cristaux obtenus. Comme conséquence, on devrait trouver dans les eaux mères le chlorobenzylate de benzylhydrocinnamide; ces eaux mères évaporées donnent un sel visqueux que j'ai transformé en chloroplatinate. Ce dernier a donné 14.98 et 14.71 0/0 de Pt; les formules $[C^{24}H^{23}.(C^7H^7)Az^2,HCl]^2PtCl^4$ et $[C^{24}H^{23}(C^7H^7)Az^2.C^7H^7Cl]^2PtCl^4$ exigent respectivement : 14.52 et 12.73 0/0 de Pt. Il est donc assez difficile de se prononcer sur le produit visqueux obtenu. Le fait à retenir, c'est que les éthers ha-

logénés réagissent sur l'hydrocinnamide, avec formation du sel d'hydrocinnamide, comme cela arrive avec les bases fortes : la réaction s'effectue entre plusieurs molécules comme dans les réactions avec des amines non tertiaires et l'ammoniaque.

En résumé, le corps $C^{54}H^{51}Az^{5}$ n'existe pas; l'hydrocinnamide est une glyoxalidine ; il cristallise avec $^1/_2H^2O$; sa formule n'est donc pas $\begin{matrix}C^9H^8{=}Az\\C^9H^8{=}Az\end{matrix}{>}C^9H^8$, mais

$$\begin{matrix}C^8H^7\text{-}CH\text{-}Az\\ | \quad \gg C\text{-}C^8H^7\\ C^8H^7.CH\text{-}AzH\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}C^8H^7\text{-}C\text{-}AzH\\ \| \quad {>}CH\text{-}C^8H^7\\ C^8H^7\text{-}C\text{-}AzH\end{matrix}$$

suivant que l'on adopte la formule asymétrique ou symétrique pour les glyoxalidines. Cela découle de sa chaleur de formation, de sa stabilité et de toutes ses autres propriétés.

N° 68. — Synthèse de l'acide térébique; par M. E.-E. BLAISE.

Étant données les difficultés qui entourent la préparation de l'acide térébique, tant à partir de la méthoéthylheptanonolide que du pinène, j'ai pensé qu'on pourrait obtenir plus facilement cet acide par synthèse.

Reformatsky a indiqué une méthode de condensation des cétones et des éthers halogénés reposant sur l'action du zinc sur le mélange de ces corps. Il semblait donc possible d'obtenir l'acide térébique en appliquant cette méthode à l'acétone et à l'acide bromosuccinique

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CO + \begin{matrix}CHBr\text{-}CO^2C^2H^5\\ |\\ CH^2\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5\end{matrix} + Zn = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}\begin{matrix}C\text{———}\\ |\\ OZnBr\end{matrix}\begin{matrix}CH\text{-}CO^2C^2H^5.\\ |\\ CH^2\text{-}CO^2H\end{matrix}$$

La décomposition par l'eau du dérivé bromozincique obtenu devait conduire au diatérébate d'éthyle, dont la saponification aurait fourni l'acide térébique :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}\begin{matrix}C\text{——}\\ |\\ OH\end{matrix}\begin{matrix}CH\text{-}CO^2C^2H^5\\ |\\ CH^2\text{-}CO^2C^2H^5\end{matrix} + H^2O = 2C^2H^5OH + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}\begin{matrix}\\C\text{-}\\ |\\ O\end{matrix}\begin{matrix}CO^2H\\ |\\ CH\text{-}CH^2\\ \quad |\\ \text{——}CO\end{matrix}$$

Si l'on essaie de réaliser cette réaction, on constate qu'au bout d'un mois, le métal n'a pas encore agi sur le mélange d'éther bromosuccinique et d'acétone.

Je suis arrivé cependant à effectuer cette condensation en

remplaçant le zinc par le couple zinc-cuivre. Celui-ci a été préparé avec la limaille de zinc et par voie sèche, d'après les indications de Gladstone et Tribe.

On opère de la manière suivante : on fait un mélange équimoléculaire d'acétone et de bromosuccinate d'éthyle, et on y ajoute un poids de couple égal à celui de l'éther bromé. La réaction n'est pas immédiate et on abandonne le mélange à lui-même pendant 12 heures environ. Au bout de ce temps, on agite avec précaution et il se produit bientôt un dégagement considérable de chaleur qu'on modère par refroidissement. On abandonne à nouveau le produit de la réaction pendant 12 heures, en agitant de temps en temps. On obtient ainsi une masse pâteuse sur laquelle on verse un excès d'une solution d'acide sulfurique au 1/10e ; on agite vivement et on laisse la décomposition s'effectuer pendant 24 heures environ. On épuise alors à l'éther, lave la solution éthérée à l'acide sulfurique étendu et distille l'éther. Le résidu est saponifié par la potasse aqueuse au bain-marie ; on chasse l'alcool, sature l'alcali par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique et évapore le tout à sec. La poudre obtenue est soumise à un épuisement continu et prolongé à l'éther. Le résidu obtenu par distillation du solvant constitue un mélange d'acides, d'où l'acide térébique est séparé par le procédé suivant :

On dissout le mélange des acides dans l'eau, on porte à une douce ébullition et on ajoute de l'eau de baryte saturée à l'ébullition, jusqu'à ce que la liqueur ait acquis une réaction fortement alcaline et persistante. Cette opération a pour but de transformer l'acide térébique en diatérébate de baryum facilement soluble. On filtre la liqueur bouillante, on précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique, filtre et évapore avec précaution. Le liquide refroidi est fortement acidifié par l'acide chlorhydrique et épuisé cinq fois à l'éther. La distillation de ce solvant fournit l'acide térébique qu'on purifie par cristallisation dans deux fois son poids d'eau. Si l'on veut obtenir de beaux cristaux, la cristallisation doit être effectuée dans l'alcool à 60°. La condensation ne doit pas être effectuée sur plus de 100 gr. d'éther bromosuccinique. L'acide ainsi obtenu fond à 174° (non corr.).

Il donne à l'analyse des chiffres qui concordent avec la composition de l'acide térébique. Enfin, l'identification a été complétée par la transformation en méthyl-2-pentanolide

$$\begin{matrix} & & CO^2H & & & & & \\ CH^3 & & | & & CH^3 & & & \\ & >C- & CH- & CH^2 = CO^2 + & & >C- & CH^2- & CH^2. \\ CH^3 & | & & | & CH^3 & | & & | \\ & O & —— & CO & & O & —— & CO \end{matrix}$$

Cette décomposition peut être effectuée par deux distillations successives. Le produit distillé, mélange d'olide et d'acide pyrotérébique, est épuisé à l'éther et le résidu abandonné par ce solvant est additionné d'un mélange d'acide sulfurique (2 p.) et d'eau (1 p.). On porte à l'ébullition pour transformer l'acide pyrotérébique en olide isomère, on laisse refroidir, additionne d'eau et neutralise par le carbonate de sodium. Il ne reste qu'à épuiser à l'éther et à évaporer celui-ci pour obtenir l'olide qui bout à 206-207°.

On peut encore faire bouillir directement l'acide térébique avec le mélange sulfurique pendant 12 heures; mais, dans ce cas, il se forme, comme l'a montré Fittig, des produits de condensation qui diminuent le rendement.

La condensation que j'ai indiquée fournit environ 10 à 15 gr. d'acide térébique pour 100 gr. d'éther bromosuccinique. Le rendement est donc assez faible, mais bien supérieur à celui que fournit l'oxydation du pinène (20 gr. pour 1,200 gr. de pinène et 12 kilogr. d'acide azotique) ; la manipulation, en outre, est aisée, tandis qu'elle est fort pénible dans ce dernier cas.

Je me propose d'étendre ce procédé synthétique à un certain nombre de dérivés paraconiques et de l'appliquer en outre aux dérivés qui renferment les fonctions cétonique et halogénée dans la même molécule.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 69. — Sur l'acide camphorique; par M. G. BLANC.

La constitution de l'acide camphorique est intimement liée à celle d'un de ses dérivés, l'acide isolauronolique $C^9H^{14}O^2$.

Cet acide a déjà été obtenu par MM. Kœnigs et Hoerlin (1) par l'action de la vapeur d'eau surchauffée à 170-190° sur l'acide sulfocamphorique (2), par M. Walker (3) dans l'électrolyse de l'ortho-

(1) Kœnigs et Hœrlin, *D. ch. G.*, t. 26, p. 814.

(2) Ce nom est impropre, car il prête à confusion. Il serait préférable de lui substituer celui de camphylique, usité déjà depuis longtemps en Allemagne, le véritable acide sulfocamphorique est :

$$SO^3H\text{-}C^8H^{13}<^{CO^2H}_{CO^2H},$$

obtenu par MM. Kipping et Lapworth (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1).

(3) Walker, *D. ch. G.*, t. 26, p. 461; *Chem. Soc.*, t. 63, p. 495. — Walker et Henderson, *Chem. Soc.*, t. 67, p. 337, et t. 69. p. 748.

éthylcamphorate de soude, par M. Noyes à partir de l'acide β-camphoramique.

Enfin, j'en ai donné récemment un excellent mode de préparation qui permet de l'obtenir aisément en grande quantité (2). Il consiste à traiter l'anhydride camphorique en solution chloroformique par le chlorure d'aluminium :

$$C^{10}H^{14}O^{3} = CO + C^{9}H^{14}O^{2}.$$

Cette transformation se fait par l'intermédiaire d'un composé organo-métallique que l'on détruit au moyen de l'eau.

L'acide isolauronolique n'a pas été, pour lui-même, étudié par les différents auteurs que je viens de citer et cela, certainement, à cause des très faibles rendements obtenus dans sa préparation.

Mais, en interprétant les réactions qui lui donnent naissance, on est conduit à des conclusions tout à fait nouvelles et qui peuvent se résumer ainsi :

1° L'acide camphorique est un acide cyclique, bibasique de la série succinique ;

2° L'acide isolauronolique est un acide αβ non saturé ;

3° L'un et l'autre ont respectivement pour constitution :

```
  CH3  CH3                       CH3  CH3
    \  /                           \  /
     C                              C
    / \    CH3                     / \
CH2/   \C<                     CH2/   \C-CH3
   |      CO2H                    |    ||
CH2 -----CH-CO2H               CH2 -----C-CO2H
Acide camphorique.             Acide isolauronolique.
```

C'est M. Bouveault (3) qui a établi ces formules de constitution, par une discussion approfondie des travaux de MM. Noyes et Walker d'une part, de MM. Kachler (4), Königs (5), Bredt (6), Tiemann (7) et Balbiano (8), relativement à l'oxydation de l'acide camphorique, d'autre part.

(1) Noyes, *Am. chem. Journ.*, t. **16**, p. 317 et 500; t. **17**, p, 421; *D. ch. G.*, t. **28**, p. 547; *Am. chem. Journ.*, t. **18**, p. 685; *D. ch. G.*, t. **29**, p. 2326.

(2) Blanc, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 1191.

(3) Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 990.

(4) Kachler, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **159**, p. 281; *D. ch. G.*, t. **7**, p. 1728; *Lieb. Ann. Ch.*, t. **191**, p. 143.

(5) W. Königs, *D. ch. G.*, t. **26**, p. 2307.

(6) Bredt, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 2092.

(7) Mahla et Tiemann, *D. ch. G.*, t. **28**, p. 2151 et 2811.

(8) L. Balbiano, *Lincei.* t. **1**, p. 278, et t. **2**, p. 240; *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1507; *Gazz. chim. ital.*, t. **26**, p. 1; *D. ch. G.*, t. **30**, p. 289 et 1901.

La clarté avec laquelle M. Bouveault a traité cette question délicate me dispense de la reprendre à nouveau ; je ferai seulement remarquer que la nouvelle formule donnée à l'acide camphorique présente beaucoup plus de chances d'exactitude que toutes les autres, parce qu'elle est basée sur deux ordres de faits absolument différents, s'adressant à deux parties distinctes de la molécule.

1° La considération des expériences de M. Walker et de M. Noyes qui montrent que la molécule camphorique contient le groupement :

$$\begin{array}{l} \quad \diagdown C \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CO^2H \end{array} ; \\ CH^2 - CH\text{-}CO^2H \end{array}$$

2° La considération des produits d'oxydation qui montrent qu'elle contient également le groupement :

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ -CH \diagup \quad \diagdown C \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CO^2H. \end{array} \\ -C- \end{array}$$

On sait que les formules de constitution actuellement en usage reposent sur des données qui n'offrent pas le même caractère de précision.

On pourrait, tout au plus, reprocher à cette nouvelle formule qu'elle ne permet pas de remonter d'une manière simple au camphre tel qu'il est aujourd'hui figuré.

Le camphre étant représenté par la formule brute

$$C^8H^{14} \begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ \quad | \\ \diagdown CO \end{array}, \qquad (1)$$

L'acide camphorique sera :

$$C^8H^{14} \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array}. \qquad (2)$$

Cela ne résulte pas, comme on le croit généralement, du fait que l'oxydation nitrique du camphre fournit l'acide camphorique, preuve absolument insuffisante à démontrer la filiation des formules (1) et (2), mais bien de la transformation de l'isonitroso camphre en camphorimide (1).

(1) A. Angeli, *D. ch. G.*, t. **26**, p. 58. — Claisen et Manassé, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **274**, p. 71. — Oddo, *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1915. — Oddo et Léonardi, *Gazz. chim. ital.*, t. **26**, p. 405.

On a en effet :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} C=AzOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CAz \\ CO^2H \end{matrix}\right. \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle AzH.$$

Dès lors, il faut admettre pour le camphre l'un des deux schémas suivants :

```
     CH³  CH³
       \  /
        C
       / \
  CH²       C<CH³
   |        |  CO
   |        |  |
  CH²------CH-CH²
```

et transitoirement :

```
   CH³  CH³
     \  /
      C
     / \
  CH-CO-C-CH³
  |     |
  CH²---CH-CH³
```

conduisant à :

```
     CH³  CH³
       \  /
        C
       / \
    CH      CH-CH³
    | \       |
    |  CO     |
    |    \    |
    |     CH² |
    |        \|
   CH²--------CH
```

(2)

Le schéma (2), bien improbable, se rapproche beaucoup de celui de M. Tiemann :

```
     CH³  CH³
       \  /
        C
       / \
    CH      CH-CH³
    | \       |
    |  CH²    |
    |    \    |
    |     CO  |
    |        \|
   CH²--------CH
```

Camphre selon M. Tiemann.

Je ne vois pas pour le moment quelle objection bien grave on pourrait opposer à la première formule. (Je ne parle pas de la transformation du camphre en cymène et en carvacrol qui s'opère dans des conditions tout à fait particulières, où tout raisonnement perd ses droits, ni des réactions du même genre où l'on peut craindre toutes les transpositions moléculaires possibles.)

Je vais, du reste, revenir sur ce point dans le mémoire suivant

J'ai déjà dit que la formule de constitution de l'acide camphorique

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix} \\
| \qquad\quad | \\
CH^2 \text{———} CH\text{-}CO^2H
\end{array}
$$

provenait d'un raisonnement spécial appliqué à deux parties différentes de la molécule.

Pour essayer de vérifier cette nouvelle formule, j'ai abordé indirectement la question en m'adressant, non pas à l'acide camphorique, mais à l'acide isolauronolique qui en dérive, sans ambiguïté aucune, par perte d'un groupe CO et d'une molécule d'eau. La constitution de l'acide isolauronolique une fois établie directement, celle de l'acide camphorique s'ensuit tout naturellement.

On a en effet :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix} \\
| \qquad\quad | \\
CH^2 \text{———} CH\text{-}CO^2H
\end{array}
= CO + H^2O +
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\
| \qquad\quad \| \\
CH^2 \text{———} C\text{-}CO^2H
\end{array}
$$

Acide camphorique. Acide isolauronolique.

Le problème est notablement simplifié.

L'acide isolauronolique contient, en effet, un carbone de moins et, chose précieuse, renferme une double liaison.

L'oxydation seule, menée méthodiquement, doit donc conduire à des produits très nets par suite de la rupture de la chaîne, précisément à la place de la double liaison.

J'ai donc abordé l'étude de l'oxydation de l'acide isolauronolique.

Oxydation de l'acide isolauronolique.

L'acide a été préparé par la méthode au chlorure d'aluminium qui permet d'en obtenir aisément de grandes quantités et m'a mis à même d'en décrire de nombreux dérivés (1) :

1° *Oxydation par le permanganate.* — On dissout 50 gr. d'acide isolauronolique dans la quantité théorique de potasse et on verse

(1) Blanc, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 1191 ; t. **17**, p. 730 et 844 ; *C. R.*, t. **124**, p. 624 et 1361.

la dissolution dans un récipient contenant 2 kilogr. de glace et un litre d'eau froide.

D'autre part, on prépare une dissolution de permanganate à 4 0/0 (2 litres) et une solution d'acide sulfurique à 13 0/0 (200 cc.).

On verse goutte à goutte en agitant continuellement le permanganate dans la solution du sel potassique.

Chaque fois qu'on en a ajouté 100 cc., on verse 10 cc. de la liqueur sulfurique afin de maintenir la neutralité.

La réaction est terminée quand on a employé 1900 cc. de la solution de permanganate.

On filtre et on extrait par le chloroforme ou l'éther après avoir acidulé par 35 gr. d'acide sulfurique.

Ou bien on concentre la solution dans le vide jusqu'à un très petit volume et on précipite par l'acide sulfurique étendu et froid.

Dans tous les cas, on obtient un acide solide, cristallisé, qui, si on a bien opéré, est sensiblement pur. Une seule cristallisation dans l'eau bouillante donne un très beau produit. Il répond à la formule $C^9H^{12}O^3$.

Analyse. — Matière, $0^{gr},2953$ et $0^{gr},217$; acide carbonique, $0^{gr},694$ et $0^{gr},5084$; eau, $0^{gr},1907$ et $0^{gr},1391$ — soit en centièmes, trouvé : (I) C, 64.15; H, 7.18 — (II) C, 63.90; H, 7.12 — calculé pour $C^9H^{12}O^3$; C, 64.28; H, 7.14.

Cet acide est identique avec l'acide isolauronique de MM. Königs et Meyer (1).

Il fond à 132° et bout sans décomposition à 270° (H = 17 mm.). Il est peu soluble dans l'eau et cristallise dans ce solvant en grandes aiguilles toujours très légèrement jaunâtres.

La constitution de cet acide est absolument inconnue.

MM. Königs et Meyer ont pensé lui découvrir une fonction aldéhydique ou cétonique par suite de la formation d'une phénylhydrazone et d'une semicarbazone; de plus, ils l'ont transformé en acide p.-xylilique

CH^3

CH^3

CO^2H

par chauffage avec l'acide sulfurique concentré.

Je me propose de reprendre cette réaction qui me paraît assez extraordinaire. Il est vrai qu'on doit s'attendre à tout dans une

(1) Kœnigs et Meyer, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 3467.

pareille expérience et qu'un tel résultat ne prouve rien. Quant à la formation d'une semicarbazone et d'une phénylhydrazone, on peut tout aussi bien les expliquer par la présence d'un groupe oxydique

```
     O
    / \
 —C — C—.
  |    |
```

Mais, ce qui est plus curieux, c'est la formation même de cet acide. En effet, à partir de l'acide $C^9H^{14}O^2$, on devrait, par l'oxydation manganique ménagée et à basse température, obtenir l'acide glycol $C^9H^{16}O^4$ d'après la règle de Wagner.

Or, je n'ai jamais pu arriver à l'isoler. Il est probable qu'il se forme momentanément. Mais alors on devrait retomber sur un produit intermédiaire $C^9H^{14}O^3$. Ce produit est tout aussi introuvable et l'on obtient de toutes façons le composé $C^9H^{12}O^3$ par suite d'une oxydation ultérieure. Celui-ci devrait logiquement renfermer une double liaison (pas nécessairement à la même place que dans l'acide isolauronolique). Or, il ne se combine pas au brome et résiste assez énergiquement à l'oxydation.

Il faut en conclure qu'il renferme un double noyau; la formation de celui-ci ne peut, *a priori*, s'expliquer que par la présence dans l'acide isolauronolique d'un rameau latéral incomplet $CH=CH^2$ ou d'un groupe $\rangle C=CH^2$.

On aurait en effet une formule dans le genre de celle-ci :

```
       CH³                      CH³                      CH³
       |                        |                        |
       CH                       CH                       CH
      /  \                     /  \                     /  \
   CH²    C=CH²             CH²    CH                CH²    CH
    |      |       →→        |   / |        →→        |   / |
    |      |                 |  CH |                  |  CO |
    |      |                 |   | |                  |  /  |
   CH²    CH²                CH / OH CH²              CH/   CH²
      \  /                     \  /                     \  /
      CH-CO²H                  CH-CO²H                  CH-CO²H
```

Mais ceci est de la pure fantaisie, car si cette formule explique, jusqu'à un certain point les faits que je viens de signaler, elle ne concorde plus avec tout ce que nous savons déjà sur l'acide isolauronolique grâce aux travaux de M. Noyes.

J'ai donc abandonné l'étude directe de la constitution de l'acide isolauroniquc, étude qui déroute jusqu'ici le raisonnement, et j'ai poursuivi l'oxydation.

J'ai déjà dit qu'en opérant l'oxydation au permanganate avec précautions, et en se maintenant à basse température, on obtenait exclusivement l'acide isolauronique. Le rendement atteint 91-95 0/0 de la théorie.

MM. Königs et Meyer indiquent 62 0/0.

Mais si on laisse la température s'élever, on obtient concurremment un acide huileux, très soluble dans l'eau et bouillant vers 260° (H = 17 mm.).

Je n'ai pas terminé l'étude de cet acide, ni des produits de l'oxydation chromique que j'ai entreprise en même temps. L'oxydation nitrique m'a, au contraire, fourni des résultats immédiats et très importants.

2° *Oxydation nitrique.* — On chauffe légèrement au bain-marie dans un grand ballon 75 gr. d'acide isolauronolique précipité et 1 litre d'acide azotique (D = 1,20).

L'oxydation s'effectue très régulièrement et il se dégage des vapeurs nitreuses et de l'acide carbonique. Au bout de deux heures environ, l'opération est terminée. On chasse par évaporation au B.-M. l'excès d'acide azotique. Par refroidissement, tout le produit se prend en masse. On dissout dans le benzène chaud qui laisse un peu d'acide oxalique (2gr,5) et on fait cristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. 3 cristallisations donnent 50-55 gr. d'un acide très propre dont le point de fusion reste constant et situé à 84-85°. Il répond à la formule $C^7H^{12}O^4$.

Combustion. — Matière, 0gr,2582; eau, 0gr,01717; acide carbonique, 0gr,499 — soit en centièmes, calculé pour $C^7H^{12}O^4$: C, 52.50; H, 7.50 — Trouvé : C, 52,70; H, 7,39.

Le point de fusion 84-85° montre que cet acide est identique avec l'acide α-α-diméthyl glutarique (diméthyl-2.2-pentanedioïque-1.5) (1) :

$$CO^2H{-}\underset{CH^3\ \ CH^3}{C}{-}CH^2.CH^2.CO^2H.$$

J'ai complété l'identification par l'obtention de l'anhydride :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C{-}{-}CO\diagdown \\ \quad\ | \qquad\qquad\ \ O \\ \quad CH^2 \\ \quad\ | \\ \quad CH^2{-}CO\diagup$$

(1) L'acide diméthylglutarique-2.2 a été obtenu par M. Béhal (*C. R.*, t. 120, p. 1167) dans l'oxydation de l'acide β-campholénique. M. Tiemann l'a obtenu après lui en étudiant le même sujet (*D. ch. G.*, t. 28, p, 2166).

fondant à 38-39° et bouillant à 265°; de l'acide anilide fondant à 148° et de l'imide

$$\begin{array}{l} \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!C\text{——}CO\diagdown \\ \quad | \qquad\qquad\quad AzC^6H^5 \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ \quad CH^2\text{—}CO\diagup \end{array}$$

fondant à 121°.

La formation presque exclusive d'acide α-α-diméthylglutarique dans l'oxydation nitrique de l'acide isolauronolique est un fait très important qui va nous permettre, sans attendre d'autres résultats, de discuter avec fruit quelques formules de constitution de l'acide camphorique.

C'est ce que nous allons faire dans le mémoire suivant.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Friedel, à la Faculté des sciences de Paris.)

N° 70. — Constitution de l'acide camphorique; par M. G. BLANC.

Les formules de constitution de l'acide camphorique actuellement en usage sont, pour ne citer que les principales et ne pas embarrasser inutilement la question de schémas qui ne répondent pas aux faits, celles de M. Tiemann, d'une part; de M. Bredt, d'autre part.

La formule de M. Tiemann dérive de celle que l'auteur a attribuée au camphre (1).

Celle-ci est basée sur une étude très documentée de la série campholénique (2) et appuyée par les produits de l'oxydation de l'acide camphorique

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH \quad\quad CH\text{-}CH^3 \\ CH^2 \\ CO \\ CH^2 \text{———} CH \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CO^2H\cdot CH \quad\quad CH\text{-}CH^3 \\ \\ CH^2 \text{———} CH\text{-}CO^2H \end{array} \end{array}$$

Camphre d'après M. Tiemann. — Acide camphorique.

(1) TIEMANN, *D. ch. G.*, t. 28, p. 1079.

(2) TIEMANN, *D. ch. G.*, t. 29, p. 3006; t. 30, p. 242, 321 et 404.

(acides triméthyl succinique, diméthyl malonique); c'est surtout une transformation, pour les besoins de la cause de la formule suivante, celle de M. Bredt.

La formule de M. Bredt est également dérivée de celle que l'auteur attribue au camphre.

Celle-ci est une transformation directe de la formule de Kékulé et est appuyée également par les produits d'oxydation de l'acide camphorique (1).

CH³ CH³ — C — CH-CH²-CO-C-CH³ — CH² — CH²

Camphre selon M. Bredt.

CH³ CH³ — C — CO²H-CH — C<CH³, CO²H — CH² — CH²

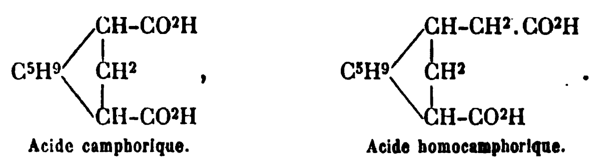
Acide camphorique.

La formule de M. Tiemann, comme celle de M. Bredt, fait de l'acide camphorique un dérivé de la série glutarique.

Cette manière de voir a été soutenue par M. Haller (2).

M. Haller a en effet montré que la dianilide camphorique fournit, comme la dianilide glutarique, une imide par chauffage à une haute température; par contre, la dianilide homocamphorique, comme la dianilide β-méthyladipique, n'en fournit pas.

M. Haller en a conclu que, dans l'acide camphorique, les deux carboxyles sont en γ tandis qu'ils sont en δ dans l'acide homocamphorique.



Acide camphorique. Acide homocamphorique.

M. Auwers (3) a également été conduit à la même conclusion par les expériences suivantes :

L'anhydride bromo ααβ triméthylglutarique, traité par l'aniline, perd son brome en donnant l'oxytriméthylglutarolactone; cette

(1) Bredt, *D. ch. G.*, t. **26**, p. 3047.

(2) Haller, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 1.

(3) Auwers, Schiffer et Singhoe, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **292**, p. 225.

transformation est analogue à la transformation de l'acide bromocamphorique en anilide camphorique

$$\begin{array}{lcl} CH^3.CBr\text{-}CO\diagdown & & CH^2\text{-}C\text{-}COAzHC^6H^5 \\ \quad | & & \quad |\diagdown \\ \quad CH^2 \qquad\quad O & \longrightarrow & \quad CH^2\ \ O \quad , \\ \quad | \qquad\qquad \diagup & & \quad | \qquad | \\ CH^3\text{-}C\text{---}CO & & CH^3\text{-}C\text{---}CO \\ \quad | & & \quad | \\ \quad CH^3 & & \quad CH^3 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} CH^2\text{---}CBr\text{---}CO\diagdown & & CH^2\text{---}C\text{-}COAzHC^6H^5 \\ |\quad CH^3\text{-}C\text{-}CH^3 \qquad O & \longrightarrow & |\quad CH^3\text{-}C\text{-}CH^3\ \ O \quad . \\ CH^2\text{---}C\text{---}CO\diagup & & CH^2\text{---}C\text{---}CO \\ \qquad | & & \qquad | \\ \qquad CH^3 & & \qquad CH^3 \end{array}$$

Les acides succiniques étudiés (acides isodibromosuccinique et citradibromopyruvique) n'ont pas fourni cette réaction.

Par exemple, MM. Oddo et Manuelli (1) ont apporté des faits qui sont en contradiction avec les conclusions de MM. Haller et Auwers. Les acides de la série succinique, traités par l'anhydride acétique en présence de soude, donnent lieu à la formation immédiate d'anhydrides. Les acides de la série glutarique, au contraire, ne donnent rien. L'acide camphorique étant transformé en anhydride doit être, par conséquent, rangé dans la série succinique. Nous retiendrons ces faits contradictoires pour nous en servir si besoin en est : mais, comme ils ne sont pas d'ordre constitutif, nous les écarterons pour laisser la préséance à ceux-là.

Examinons donc à ce seul point de vue les formules de M. Tiemann et de M. Bredt.

Dans ces derniers temps un mouvement assez considérable s'est produit en faveur de la formule de ce dernier. Il est motivé : 1° par les expériences de M. Balbiano ; 2° par la synthèse totale de l'acide camphoronique, par MM. Perkin et Thorpe.

1° *Expériences de M. Balbiano.* — Par l'oxydation manganique de l'acide camphorique, M. Balbiano (*loc. cit.*) a obtenu l'acide

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH \diagup \ \diagdown C < \begin{array}{l} CH^3 \\ CO^2H \end{array} \\ | \ \diagdown O \diagup \\ CO^2H \end{array}$$

dont il a déterminé la constitution avec certitude en le transfor-

(1) Oddo et Manuelli, *Lincei*, t. 2, p. 264.

mant par oxydation en acide triméthylsuccinique et diméthylsuccinique, par réduction en acide α-β-β triméthylglutarique. On a en effet :

$$\underset{\underset{CO^2H}{|}}{CH} \diagup \overset{CH^3\ CH^3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}} \diagdown C\!<\!{}^{CH^3}_{CO^2H} \quad (\text{CH et C reliés par } O)$$

$$\swarrow \qquad \downarrow \qquad \searrow$$

$$\underset{\underset{CO^2H}{|}}{CH^2} \diagup \overset{CH^3\ CH^3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}} \diagdown CO^2H \qquad CO^2H \diagup \overset{CH^3\ CH^3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}} \diagdown C\!<\!{}^{CH^3}_{CO^2H} \qquad \underset{\underset{CO^2H}{|}}{CH^2} \diagup \overset{CH^3\ CH^3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}} \diagdown CH\!<\!{}^{CH^3}_{CO^2H}$$

De plus cet acide ne réagit pas avec CAzH et n'est pas réduit par l'amalgame d'aluminium; son éther éthylique ne donne ni oxime ni p.-bromophénylhydrazone (1).

L'acide de M. Balbiano possède donc une fonction oxydique. La formule cétonique

$$CO^2H.CO \diagup \overset{CH^3\ CH^3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}} \diagdown CH\!<\!{}^{CH^3}_{CO^2H}$$

que M. Tiemann avait imaginée, comme répondant mieux à ses vues, est donc infirmée (2).

2° *Synthèse de l'acide camphoronique.* — La synthèse de l'acide camphoronique vient d'être réalisée par MM. Perkin et Thorpe, à partir du β oxy ααβ triméthylglutarate d'éthyle (3)

$$C^2H^5.OCO \diagup \overset{CH^3\ CH^3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}} \diagdown \underset{\underset{CH^2\text{-}COOC^2H^5}{|}}{C}\!<\!{}^{OH}_{CH^3}$$

(1) Balbiano, *D. ch. G.*, t. 30, p. 1901.

(2) Tiemann, *D. ch. G.*, t. 29, p. 3006.

(3) Perkin et Thorpe, *Chem. Soc.*, t. 71, p. 1169.

Cet éther, par l'action successive de PCl^5, du cyanure de potassium, et hydrolyse, donne un acide qui est identique à l'acide camphoronique. Celui-ci est dès lors

CH^3 CH^3
C
CO^2H — C < CH^3, CO^2H
CH^2-CO^2H

Les travaux de M. Balbiano d'une part, et surtout ceux de **MM.** Perkin et Thorpe, de l'autre, sont comme nous allons le voir en faveur de la formule de M. Bredt.

En possession de ces résultats, et de ceux exposés dans le précédent mémoire nous allons aborder la discussion des formules de M. Tiemann et de M. Bredt.

I. *Formule de M. Tiemann.* — Considérons le schéma

CH^3 CH^3
C
CO^2H-CH CH-CH^3
CH^2—CH.CO^2H

proposé par M. Tiemann.

1° On peut en premier lieu lui faire une grave objection. Les deux carboxyles sont liés à deux atomes de carbone secondaires et sensiblement situés dans les mêmes conditions. Il est impossible dans ce cas d'expliquer les divergences profondes entre les deux groupements acides, signalées par M. Friedel (1).

2° Quoiqu'en dise M. Balbiano, le schéma de M. Tiemann explique très bien la formation de l'acide $C^8H^{12}O^5$.

On a en effet sans difficulté aucune

CH^3 CH^3
C
CO^2H-CH CH-CH^3
CH^2—CH-CO^2H

Acide camphorique selon M. Tiemann.

→

CH^3 CH^3
C
CH C < CH^3, CO^2H
O
CO^2H

3° La formation d'acide camphoronique par oxydation de l'acide camphorique ne peut être expliquée par la formule de M. Tiemann

(1) Friedel, *C. R.*, t. **113**, p. 825.

Il est impossible en effet de concevoir la transformation :

CH^3 CH^3 — C — $CO^2H.CH$ — $CH-CH^3$ — CH^2 — $CH-CO^2H$

Acide camphorique selon M. Tiemann.

→

CH^3 CH^3 — C — CO^2H — $C<^{CH^3}_{CO^2H}$ — CH^2-CO^2H

Acide camphoronique.

Faisons à présent l'application de ce que nous savons sur l'acide isolauronolique.

L'acide camphorique étant représenté par le schéma

CH^3 CH^3 — C — $CO^2H.CH$ — $CH-CH^3$ — CH^2 — $CH-CO^2H$

Acide camphorique selon M Tiemann.

L'acide lauronolique et isolauronolique sont respectivement.

CH^3 CH^3 — C — $CO^2H.(CH)$ — $(CH)-CH^3$ — CH = CH

Acide isolauronolique.

CH^3 CH^3 — C — CH — $CH-CH^3$ — CH — $CH-CO^2H$

Acide lauronolique.

4° Ici la même objection réapparait. L'acide lauronolique a conservé le carboxyle faible de l'acide camphorique. C'est un acide faible aisément transformable en lactone. C'est le contraire dans le cas de l'acide isolauronolique qui est un acide fort. On ne s'en rend pas compte dans les formules de M. Tiemann.

5° Nous savons que l'oxydation nitrique de l'acide isolauronolique donne l'acide αα diméthylglutarique par suite de la rupture de la molécule à la place de la double liaison. Or,

CH^3 CH^3 — C — $CO^2H.CH$ — $CH-CH^3$ — CH = CH

ne peut conduire à

```
   CH3   CH3
      \ /
       C
      / \
 CH2 /   \ CO2H
    |
 CH2 ——— CO2H
```

6° L'acide isolauronolique d'après la représentation de M. Tiemann devrait être actif grâce aux deux carbones encadrés.

Or j'ai constaté qu'il est inactif. Pour plus de sûreté, j'ai également examiné l'éther éthylique qui s'est montré lui aussi totalement inactif.

II. *Formule de M. Bredt.* — Envisageons à présent la formule de M. Bredt

```
            CH3   CH3
               \ /
                C
               / \
 CO2H.CH      /   \ C< CH3
         |           |   CO2H
       CH2 ——————— CH2
```

Acide camphorique selon M. Bredt.

1° L'objection que nous avions faite à la formule de M. Tiemann ne se retrouve pas. L'un des carboxyles est lié à un carbone secondaire, l'autre à un carbone tertiaire, ce qui justifie leurs propriétés différentes ;

2° L'obtention de l'acide $C^8H^{12}O^5$ s'explique aisément

```
            CH3   CH3                           CH3   CH3
               \ /                                 \ /
                C                                   C
               / \                                 / \
 CO2H.CH      /   \ C< CH3         →→      CH    /   \ C< CH3
         |           |   CO2H                |  \     /   CO2H
       CH2 ———¦——— CH2                  CO2H |     O
```

3° La formation d'acide camphoronique se conçoit facilement;

```
            CH3   CH3                          CH3   CH3
               \ /                                \ /
                C                                  C
               / \                                / \
 CO2H.CH      /   \ C< CH3         →→      CO2H  /   \ C< CH3
         |           |   CO2H                          |   CO2H
       CH2 ——————— CH2                                 CH2-CO2H
```

4° Les acides lauronolique et isolauronolique étant représentés par les schémas

CH^3 CH^3
C
CH C<CO^2H / CH^3
CH CH^2

Acide lauronolique.

CH^3 CH^3
C
CO^2H.(CH) C-CH^3
CH^2 CH

Acide isolauronolique.

il apparait clairement que l'un participe des propriétés dues au carboxyle faible de l'acide camphorique, l'autre de celles du carboxyle fort, ce qui est conforme à l'expérience.

5° Il apparait tout aussi clairement que l'acide isolauronolique ainsi représenté ne doit pas fournir d'acide αα diméthylglutarique par oxydation, conclusion, que nous savons contraire à l'expérience. Il faudrait en effet pour expliquer cette formation admettre le départ du groupe CO^2 lié au carbone encadré, ce qui est complètement inadmissible dans une oxydation. Ce départ se fait, ainsi que je l'ai constaté, seulement quand on chauffe l'acide isolauronolique à 300° en tubes scellés. Il y a alors production quantitative du carbure C^8H^{14} bouillant à 110° et qui me paraît identique avec celui de Damsky (1);

6° Enfin cette formule voudrait que l'acide isolauronolique fut actif par le carbone encadré, ce qui n'est pas.

III. *Formule de M. Bouveault.*

CH^3 CH^3
C
CH^2 C<CH^3 / CO^2H
CH^2 CH-CO^2H

Acide camphorique selon M. Bouveault.

1° Les deux carboxyles sont placés dans les mêmes conditions que dans la formule de M. Bredt; donc le même raisonnement s'applique, cette formule concorde avec les faits;

2° La formation de l'acide $C^8H^{12}O^5$ s'explique aisément

CH^3 CH^3
C
CH^2 C<CH^3 / CO^2H
CH^2 CH-CO^2H

→

CH^3 CH^3
C
CH C<CH^3 / CO^2H
O
CO^2H

(1) Damsky, *D. ch. G.*, t. 20, p. 2959.

3° Celle d'acide camphoronique également

CH³ CH³ / C / CH² C<CH³ CO²H / CH² CH-CO²H → CH³ CH³ / C / CO²H C<CH³ CO²H / C<CO²H CO²H

→ CH³ CH³ / C / CO²H C<CH³ CO²H / CH²-CO²H

Il faut admettre qu'il y a formation transitoire d'un groupement malonique et perte subséquente de CO^2.

(Faire la même supposition dans le cas de la transformation de l'acide camphorique suivant les schémas de MM. Tiemann et Bredt en l'acide $C^8H^{12}O^5$).

Ceci n'a pas lieu de nous surprendre et ne constitue pas une objection.

Si à présent nous passons à la série lauronolique nous aurons

CH³ CH³ / C / CH² C<CH³ CO²H / CH=CH

Acide lauronolique.

CH³ CH³ / C / CH² C-CH³ / CH² C-CO²H

Acide isolauronolique.

4° L'acide isolauronolique apparait bien comme un acide fort, l'acide lauronolique comme un acide faible transformable en campholactone.

CH³ CH³ / C / CH² C<CH³ CO²H / CH=CH = CH³ CH³ / C / CH² C<CH³ CO / CH² CH²-O

Acide lauronolique. Campholactone.

5° La transformation de l'acide isolauronolique en acide dimé-

thylglutarique par oxydation, est évidente

$$\begin{array}{ccc} CH^3 \quad CH^3 & & CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\diagup & & \diagdown\diagup \\ C & & C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 & \longrightarrow & CH^2 \diagup \quad \diagdown CO^2H \\ | \qquad \| & & | \\ CH^2 \text{---} C\text{-}CO^2H & & CH^2 \text{---} CO^2H \end{array}$$

6° Un coup d'œil jeté sur la formule de l'acide isolauronolique permet de s'assurer qu'il doit être inactif, ce qui est conforme à l'expérience.

Conclusions. — J'ai essayé d'exposer aussi clairement que possible l'état de cette question si embrouillée et de la juger avec la plus grande impartialité. N'ayant pas d'opinions personnelles à défendre, j'ai simplement cherché à connaître la vérité. Je crois avoir réussi à montrer :

1° Que la formule de M. Tiemann, encore moins que celle de M. Bredt ne répond pas aux faits;

2° Que la formule de M. Bouveault explique tous les faits connus jusqu'ici (Je soulèverai une objection d'un ordre particulier dans un prochain mémoire).

Je n'ai pas la prétention d'affirmer que cette formule est infaillible. Elle subira le sort de toutes celles qui l'ont précédée, le jour où l'on aura découvert un fait la contredisant formellement, il ne restera plus alors qu'à en chercher une meilleure.

N° 71. — Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique; par M. Louis SIMON.

I. — L'acide pyruvique $CH^3\text{-}CO\text{-}COOH$ additionné de potasse, puis de nitroprussiate de soude, fournit *une belle coloration rouge violacé intense.*

1° A 1 cc. de la solution on ajoute environ le même volume d'une solution de potasse (densité 1,15 à 1,20), puis quelques gouttes d'une solution fraîche et assez concentrée de nitroprussiate de sodium; il se développe immédiatement une belle coloration rouge orangé, tirant sur le rouge violacé dès qu'il y a une quantité sensible d'acide. Lorsque l'acide se trouve en très faible proportion, il est bon d'opérer par comparaison, la solution alcaline de nitroprussiate étant elle-même colorée en jaune; la différence est très visible pour la dilution 1/20000e (1); on peut déceler de cette manière 1/50000e d'acide pyruvique;

(1) Il n'est peut-être pas inutile, au point de vue du titrage acidimétrique de

2° L'addition d'acide acétique à la solution colorée produit un virage du rouge vers le violet foncé; un excès d'acide acétique entraîne la disparition de la coloration.

Lorsque les solutions sont très étendues, il faut verser l'acide acétique dilué goutte à goutte pour saisir le virage. L'addition d'acide pyruvique produit les mêmes phénomènes; il faut donc employer le réactif en excès par rapport à l'acide;

3° Les dérivés, sels et éthers, de l'acide pyruvique présentent la même réaction, mais sa phénylhydrazone $\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H \\ \| \\ Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{matrix}$ ne la donne plus. L'acide phénylglyoxylique $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO^2H$ et ses dérivés ne donnent aucune coloration ;

4° L'acide pyruvique est loin d'être seul à donner cette réaction, qui n'est autre chose que la réaction indiquée par Weyl pour déceler la créatinine, et par Legal, pour caractériser l'acétone. Il y a quelques années, M. Bela von Bitto (1) a indiqué comme présentant la même réaction, un grand nombre de corps aldéhydiques ou cétoniques, et parmi eux l'acide pyruvique, mais il ajoute que, autant que ses expériences pouvaient l'affirmer, la réaction était beaucoup moins sensible que pour les acétones. D'après ce qui précède, on voit que cette indication est inexacte : à dilution égale, la coloration rouge donnée par l'acide pyruvique et le virage violet fourni ensuite par l'acide acétique, sont beaucoup plus visibles que les colorations rouge ou carmin fournies respectivement par l'acétone dans les mêmes circonstances.

M. Bela von Bitto avait attribué l'origine de la réaction colorée au groupe -CH-CO- présent dans la molécule qui la fournit; depuis, M. Denigès (2) est arrivé indépendamment à une conclusion analogue; pour lui, la coloration est liée à la présence du groupe $CH^3\text{-}CO$ quand le carbonyle n'est pas uni immédiatement à un certain nombre de radicaux monovalents, tels que OH, OR, OM, AzX^2, etc. Ces règles ne peuvent être considérées comme absolues, car elles comportent un certain nombre d'exceptions : je n'en veux citer que le camphre qui renferme certainement le groupe $CH^2\text{-}CO$ et qui ne donne pas de coloration.

Quoi qu'il en soit, cette réaction est fournie par un grand nombre de corps (aldéhydes, cétones, éther acétylacétique, acétone, etc.)

l'acide pyruvique, de remarquer qu'à ces dilutions extrêmes il produit encore un virage très net de l'hélianthine.

(1) *Liebig's Annalen*, t. 267, p. 372.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 1058, et t. 17, p. 381.

et, quoique très sensible avec l'acide pyruvique, ne peut être considérée comme le caractérisant sans ambiguïté. Il en est tout autrement de la suivante.

II. — L'acide pyruvique, additionné d'ammoniaque, puis de nitroprussiate de sodium, fournit au bout de quelques minutes, *une belle coloration bleu violacé.*

1° Pour utiliser cette réaction, on opère comme il suit :

On prend 1 cc. de la solution acide, on y ajoute un volume égal d'ammoniaque en solution concentrée, puis quelques gouttes de nitroprussiate. La coloration ne se produit pas instantanément, mais d'autant plus lentement que la solution acide est plus diluée ; pour des solutions très étendues, elle est d'abord verte, puis d'un bleu franc. Pour la dilution à 1/500e, la teinte est vert foncé ; pour 1/2000e elle est vert feuille ; pour 1/5000e, il n'y a plus de coloration visible. Il est avantageux, pour la rapidité et la sensibilité de cette réaction, d'ajouter au mélange indiqué une petite quantité d'acide acétique, en évitant cependant de rendre la solution acide. Dans ces conditions, avec la dilution à 1/500e, la teinte est d'un bleu franc; avec 1/2000e, elle est encore bleue, légèrement verdâtre ; la limite de sensibilité est d'environ 1/10000e;

2° Une douce chaleur peut également accélérer l'apparition de la coloration dans le mélange d'acide pyruvique, d'ammoniaque et de nitroprussiate ; mais l'ébullition la détruit, ou tout au moins a une action spéciale sur laquelle je n'insisterai pas dans cette note ; un excès d'acide acétique est également nuisible.

Les colorations dont il vient d'être question sont assez stables ; cependant, au bout d'un temps qui varie avec la dilution de la solution acide employée, elle disparaissent pour faire place à une coloration rouge orangé.

L'addition de potasse fait passer la coloration du bleu au rouge foncé ; l'acide acétique ajouté immédiatement la ramène au bleu ;

3° Les dérivés de l'acide pyruvique, sels et éthers, fournissent la même réaction.

Je n'ai rencontré qu'un seul autre corps fournissant cette réaction : l'acétophénone qui se distingue nettement de l'acide pyruvique par la réaction de Legal qui donne avec cette cétone une coloration bleue stable.

Cette réaction me paraît donc être caractéristique des dérivés pyruviques.— Comme elle n'appartient ni aux aldéhydes et cétones, ni à l'éther acétylacétique, ni au lévulate d'éthyle, ni aux dérivés phénylglyoxyliques, il est permis de supposer qu'elle est en corrélation avec l'existence dans la molécule du groupe CH^3-CO-CO^2H ;

4° Les amines grasses agissent sur le nitroprussiate additionné d'acide pyruvique, elles déterminent l'apparition rapide d'une coloration violet foncé, tirant plus ou moins sur le rouge, qui, par l'addition d'acide acétique vire au bleu, puis disparaît rapidement.

C'est là une réaction qui paraît appartenir à toutes les amines grasses; elle a été vérifiée pour les trois méthylamines, la mono et la diéthylamine, l'amylamine et la benzylamine; avec cette dernière base, la coloration est lie de vin.

La réaction des amines est, à deux égards, distincte de celle de l'ammoniaque; la coloration apparaît plus rapidement, mais est beaucoup plus fugace, surtout en présence d'acide acétique; tandis que pour l'ammoniaque, c'est en présence d'un peu de cet acide que le réactif a sa plus grande sensibilité.

N° 72. — Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire; par M. Louis SIMON.

I. — L'aldéhyde éthylique ordinaire partage avec un grand nombre de corps aldéhydiques ou cétoniques la propriété de fournir une belle coloration rouge, avec le nitroprussiate de sodium et la potasse, avec ou sans addition ultérieure d'acide acétique (réaction de Legal).

Au contraire, la réaction suivante paraît tout à fait caractéristique :

Si à une solution aqueuse étendue d'aldéhyde, on ajoute quelques gouttes de triméthylamine aqueuse, puis quelques gouttes d'une solution étendue, à peine colorée de nitroprussiate, *il se développe graduellement une belle coloration bleue.* Cette coloration bleue est très intense si la solution aldéhydique est quelque peu concentrée (1/1000e). Elle est encore très nettement visible pour la dilution à 1/10000e et paraît avoir pour limite la dilution 1/25000e. La sensibilité de cette réaction est beaucoup plus grande que celle de la réaction de Legal appliquée à l'aldéhyde et que celle de la coloration rouge obtenue avec une fuchsine décolorée sans précautions spéciales.

Elle est plus fugace que la coloration de Schiff, c'est-à-dire qu'elle disparaît en un quart d'heure environ pour les dilutions dont il vient d'être question.

Cette réaction paraît être caractéristique de l'aldéhyde éthylique ordinaire. — Elle n'est fournie par aucun des corps aldéhydiques ou cétoniques suivants : paraldéhyde, chloral, aldéhydes formique, propylique, isobutylique, benzylique; acétone, méthyléthyl-

cétone, acétophénone, acétophénone bromée, benzoylcarbinol, acide phénylglyoxylique; glucose et camphre.

Comme applications, je me suis proposé de caractériser la présence de l'aldéhyde dans quelques solvants organiques qui la renferment habituellement :

1° L'éther pur ne donne pas la coloration bleue; mais celle-ci se produit immédiatement dès que l'éther renferme 1/2000 d'aldéhyde et, par conséquent, avec l'éther ordinaire du commerce;

2° L'alcool pur ne donne aucune coloration, mais de l'alcool additionné d'aldéhyde (1 cc. pour 100 cc. d'alcool) fournit une superbe coloration bleue avec le nitroprussiate et la triméthylamine. Cette coloration parait même être un peu plus stable en présence d'alcool.

On l'observe dans l'alcool soumis quelques minutes à l'action d'un courant d'oxygène ozonisé;

3° L'acétone pure donne, avec le réactif, une coloration rouge; cette coloration est complètement masquée par la coloration bleue due à l'aldéhyde, dès que celle-ci se trouve dans la proportion de 1 cc. par litre d'acétone.

Ces quelques exemples suffiront, je crois, à montrer la sensibilité de la réaction et le parti que l'on en pourra tirer pratiquement.

II. — Dans la note précédente, j'ai signalé que l'acide pyruvique et ses dérivés fournissent une coloration bleue avec l'ammoniaque et les amines en présence de nitroprussiate. Il n'y a à craindre aucune confusion avec le cas actuel si, précisément, on veut bien considérer en outre l'action de l'ammoniaque. Celle-ci donne, en effet, avec l'acide pyruvique et le nitroprussiate, une coloration bleue assez lente à se former, plus rapidement par addition d'un peu d'acide acétique, assez fixe et pouvant caractériser l'acide cétonique, tandis que dans les mêmes conditions, l'aldéhyde vinique en solution aqueuse ou alcoolique, ne donne rien de semblable.

Il y a même là une différence très curieuse à signaler entre l'ammoniaque et la triméthylamine. Non seulement l'ammoniaque ne donne pas de coloration bleue avec l'aldéhyde en présence de nitroprussiate, mais elle la fait disparaître lorsqu'elle est déjà formée; c'est même peut-être là la cause de l'instabilité de cette coloration. La potasse déplace l'amine et la couleur bleue fait place à la couleur rouge due à la réaction de Legal.

L'acide acétique fait disparaître la coloration après avoir produit dans les solutions colorées un virage vers le violet.

Remarque. — La monométhylamine donne avec l'aldéhyde concentrée, une coloration bleu violacé en présence du nitroprussiate, mais cette réaction est beaucoup moins sensible qu'avec la trimé-

thylamine; c'est ainsi que la solution d'aldéhyde dans l'eau à 1/1000°, ou dans l'alcool, 1/100°, qui donnent des colorations très foncées avec la triméthylamine, ne donnent rien de visible avec la monométhylamine.

N° 73. — Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine ; par M. Louis SIMON.

I. — Au cours d'essais destinés à m'assurer de la spécificité de réactifs de l'aldéhyde ordinaire qui vient d'être indiqué, j'ai reconnu que dans des conditions analogues, mais sans que l'on ait à craindre d'ambiguité, ce réactif peut servir à déceler des traces de phénylhydrazine libre ou sous forme de sels. Voici comment il convient d'opérer :

On chauffe pendant quelques instants la solution de phénylhydrazine avec quelques gouttes de triméthylamine aqueuse ; on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de nitroprussiate de soude, puis de la potasse en solution concentrée. Dès l'addition de nitroprussiate, il se manifeste une coloration bleu franc parfois verdâtre s'il y a un excès de nitroprussiate ; cette coloration se fonce notablement par addition de potasse. L'addition d'une petite quantité d'acide acétique avant ou après celle de potasse modifie la coloration bleue en la poussant vers le bleu céleste sans paraître l'atténuer sensiblement, le réactif permet de déceler jusqu'à 1/50000 de phénylhydrazine. La coloration est très foncée par la dilution 1/1000 ; elle est fugace, c'est-à-dire qu'elle disparaît en un quart d'heure environ pour cette dilution.

II. *Caractères de la réaction.* — La présence des solvants organiques tels que l'alcool et l'éther ne semble pas gêner la réaction ; au contraire le chloroforme et le benzène ont une action fâcheuse, l'acétone donne sa réaction colorée propre (coloration rouge de Legal).

La présence des acides minéraux ou organiques retarde l'apparition de la coloration jusqu'à l'addition de potasse.

L'acide acétique, ajouté après l'apparition de la coloration, la modifie comme il est dit plus haut ; lorsqu'on en ajoute un excès, il la fait disparaître après un nouveau virage vers le rouge.

L'addition d'acide chlorhydrique au liquide bleu produit un virage vers le rouge puis la décoloration.

La présence d'ammoniaque ne gêne pas la réaction, soit qu'elle préexiste dans la phénylhydrazine ou dans la triméthylamine, soit qu'on l'ajoute après l'apparition de la coloration.

Action de la chaleur. — La coloration bleue dont il vient d'être question se produit par le mélange à froid de phénylhydrazine, triméthylamine et nitroprussiate mais plus lentement ou progressivement.

Si la coloration une fois produite, on chauffe sans précaution elle disparaît et est finalement remplacée par une coloration fixe, rouge franc (en présence de potasse), jaune clair (si l'on n'avait pas ajouté de potasse).

Si, le mélange étant fait, mais la coloration bleue encore faible, on chauffe, cette coloration apparaît plus rapidement, mais disparaît ensuite si l'on ne s'arrête pas et qu'on continue à chauffer exactement comme dans l'essai précédent.

Cela explique pourquoi il convient de chauffer préalablement la phénylhydrazine et la triméthylamine seules avant d'ajouter le nitroprussiate et la potasse.

La coloration rouge produite par la chauffe constitue d'ailleurs un excellent caractère d'identité pour la réaction ; un excès d'acide fait virer cette couleur du rouge au bleu.

III. — Je me suis préoccupé de reconnaître la généralité de cette réaction colorée:

1° Les hydrazones par exemple, la phénylhydrazone pyruvique $C^6H^5\text{-}AzH\text{-}Az = C{<}^{CH^3}_{CO^2H}$; ne la donnent pas.

2° La formylphénylhydrazine $C^6H^5AzH\text{-}AzH\text{-}COH$ et la benzoylphénylhydrazine $C^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ ne la donnent pas davantage.

3° La méthylphénylhydrazine dissymétrique ${}^{C^6H^5}_{CH^3}{>}Az\text{-}AzH^2$ ne donne rien de semblable.

Ces réactions négatives montrent que l'existence intégrale du groupe $AzH\text{-}AzH^2$, dans la molécule est une condition nécessaire à la réaction ; elle n'est pas suffisante, car on n'a rien observé d'analogue avec

4° L'hydrate d'hydrazine $AzH^2\text{-}AzH^2.H^2O$ ni avec

5° La semicarbazide $AzH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}AzH^2$.

La réaction paraît donc appartenir exclusivement aux dérivés de la phénylhydrazine substitués dans le noyau aromatique.

6° L'orthocrésylhydrazine $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}AzH^2$ donne en effet la coloration bleue.

La *p*-bromophénylhydrazine $C^6H^4Br\text{-}AzH\text{-}AzH^2$ se comporte à tous les points de vue (sensibilité et autres caractères de la réac-

tion) exactement comme la phénylhydrazine ; seule la teinte n'est pas tout à fait la même : elle est plus verdâtre.

IV. — Cette coloration bleue ne peut être confondue avec celle que donne l'aldéhyde éthylique avec le même réactif ; la persistance de la coloration bleue actuelle en présence de potasse, d'ammoniaque et d'acide acétique ne laisse place à aucune ambiguité.

A un autre point de vue il n'est peut être pas inutile de rappeler que M. Denigès (*Bull. Soc. Chim.*, t. **15**, p. 1058) a indiqué que la phénylhydrazine présente la réaction de Legal (coloration rouge orangé avec le nitroprussiate et la potasse, virant au rouge violacé par addition d'acide acétique). J'ai constaté que cette réaction, caractéristique des cétones et des aldéhydes, est très sensible avec la phénylhydrazine et permet d'en caractériser des traces. Elle me paraît cependant moins sensible que celle que je viens d'indiquer ; elle est également beaucoup moins spécifique car sans franchir les limites du groupe de composés dont il s'agit ici, elle s'applique aussi bien à la méthylphénylhydrazine et aux formyl et benzoylphénylhydrazine qu'à la parabromophénylhydrazine et aux autres phénylhydrazines substituées dans le noyau aromatique, ainsi que j'ai pris le soin de le vérifier.

Remarque. — Ni l'ammoniaque, ni la *monométhylamine* ne peuvent remplacer la triméthylamine dans le réactif qui vient d'être indiqué. J'ai vérifié avec des liqueurs identiques de phénylhydrazine et de parabromophénylhydrazine que la coloration n'apparaissait pas avec la monométhylamine alors que l'on en observait de magnifiques avec la triméthylamine.

N° 74. — Etude thermique de l'acide azélaïque ; par M. G. MASSOL.

Pour compléter mes recherches thermiques sur la série oxalique, j'ai étudié l'acide azélaïque $C^9H^{16}O^4$.

Le produit dont je me suis servi avait été préparé par oxydation de l'huile de ricin, je l'ai soigneusement purifié et séparé d'une petite quantité d'acide sébacique, il fondait à 106°,2.

A. *Azélaïate acide de potasse.* — Ce sel est extrêmement peu soluble dans l'eau, même en opérant avec des liqueurs très étendues (10 lit. pour 1 mol. de sel) je n'ai pu obtenir une dissolution complète et mesurer l'effet thermique.

B. *Azélaïate neutre de potasse.* — En présence de 2 mol. de potasse, l'acide azélaïque se dissout rapidement (2 à 3 minutes) à la

température ordinaire, et l'on peut mesurer très exactement la quantité de chaleur dégagée :

$$C^9H^{16}O^4 \text{ sol.} + 2KOH \text{ diss.} = C^9H^{14}O^4K^2 \text{ diss.} + 18^{Cal},66.$$

La solution évaporée donne l'azélaïate neutre de potasse monohydraté. Ce sel se dissout dans l'eau avec un léger dégagement de chaleur $+1^c,87$ ($pm = 282$ gr. dans 8 litres). — Chauffé à 115°, il devient anhydre et se dissout alors avec un dégagement de chaleur notable : $+4^c,91$ ($pm = 264$ gr. dans 8 litres).

Ces données m'ont permis de calculer la chaleur de formation de l'azélaïate neutre de potasse anhydre à partir de l'acide et de la base solides :

$$C^9H^{16}O^4 \text{ sol.} + 2KOH \text{ sol.} = C^9H^{14}O^4K^2 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ sol.} + 41^{Cal},53.$$

C. La quantité de chaleur dégagée par l'acide azélaïque est inférieure à celles que j'ai obtenues pour ses homologues normaux (1), même pour ceux qui ont, comme lui, un poids moléculaire assez élevé :

		Cal
C^8	Acide subérique..............	+44,76
C^9	— azélaïque..............	+41,53
C^{10}	— sébacique..............	+43,09

Cette différence provient de ce que l'acide azélaïque fondant à 106° (oxydation de l'acide oléïque et des corps gras, Laurent-Arppe) n'est pas normal. — L'acide normal fond à une température plus élevée : 117-118° (acide de synthèse, Tœnnies); 114-116° (acide anchoïque de Buckton); 115° (acide lépargylique de Wirz).

N° 75. — Action de la fleur du vin sur la sorbite; par M. Gabriel BERTRAND.

On sait que le sucre, connu maintenant sous le nom de *sorbose*, avait été découvert par Pelouze dans des circonstances si obscures qu'on n'avait pu, depuis, en réaliser la préparation que très rarement et tout à fait par hasard.

En soumettant cette singulière question à une étude méthodique, j'ai reconnu que le sorbose ne préexiste pas dans le jus de sorbes, mais qu'il y prend naissance quand un microbe spécial, généralement apporté par la mouche des vinaigreries, se développe sur ce jus, laissé au contact de l'air. Le microbe fixe alors l'oxygène sur la sorbite et la transforme en sorbose.

(1) Diacides normaux de la série oxalique [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 747].

Si, le plus souvent, on n'obtient pas ce dernier, c'est que des cryptogames divers envahissent le jus de sorbes et l'épuisent de ses substances dissoutes. Parmi ces cryptogames, j'ai signalé le *Saccharomyces vini* (1) ou fleur de vin, qui se développe presque toujours après la fermentation alcoolique du jus, puis des moisissures diverses, principalement *Penicillum glaucum* (2). C'est en éliminant tous ces parasites et en cultivant à l'état pur la bactérie oxydante, qu'on peut obtenir maintenant la transformation régulière de la sorbite en sorbose, avec des rendements de 80 0/0.

Depuis la publication de ces résultats, vérifiés en Allemagne par Tollens, M. Matrot a cru reconnaître que la transformation de la sorbite en sorbose pouvait aussi s'effectuer sous l'influence d'une mycolevure, qu'il croit même plus active que les bactéries employées jusqu'ici (3). Or, cette mycolevure, examinée par M. Bourquelot, ne serait autre que la fleur du vin, microorganisme que j'ai précisément placé parmi ceux qui vivent sur le jus de sorbes sans donner de sorbose. En présence d'une telle contradiction, j'ai cru nécessaire de revenir avec quelques détails sur un fait que j'avais seulement avancé. Ce sont ces détails que j'expose aujourd'hui, après avoir répété la plupart de mes expériences primitives.

Quand on ensemence de la fleur du vin, *absolument exempte d'autres microorganismes,* sur un liquide nutritif contenant de la sorbite, celle-ci est détruite peu à peu en donnant de l'eau et du gaz carbonique, mais sans qu'on puisse constater, à aucun moment, la présence du sorbose dans le liquide.

Dans une expérience, deux matras contenant chacun 50 cc. d'une décoction de levure additionnée de sorbite (environ 4 0/0) furent stérilisés et placés dans l'étuve à + 30°, l'un d'eux ayant été ensemencé avec une trace de *Saccharomyces vini* pur. En 12 heures, la surface du liquide était déjà couverte par le voile.

Après trois semaines, le contenu des matras fut analysé et les résultats comparés avec ceux obtenus dans des circonstances analogues, sur la même décoction de levure non additionnée de sorbite. Ces résultats, consignés dans le tableau suivant, montrent qu'il n'y avait pas trace de sorbose dans la culture, mais que 38,7 0/0 de sorbite avait disparu.

(1) Syn. *Sacch. mycoderma* Rees; *Mycoderma cerevisiæ* et *Mycoderma vini*, Desmazières.

(2) *Comptes rendus*, t. 122, p. 900, et *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. 15, p. 627; 1896.

(3) *Comptes rendus*, t. 125, p. 874; 1897.

	RÉSIDU à + 100°.	ACIDITÉ (en acide acétique).	POUVOIR réducteur.
Décoction de levure + sorbite (ensemencée)......	1.33	0.023	Nul.
— — (non ensemencée)..	2.08	0.023	»
Décoction de levure seule (ensemencée)..........	0.19	0.013	»
— — (non ensemencée)......	0.22	0.023	

Parallèlement, dans d'autres matras, pour être sûr de ne pas contaminer les précédents par des ouvertures trop fréquentes et ne pas changer le titre de la solution, on avait vérifié jour par jour l'absence totale de sorbose.

C'est là un résultat que j'ai eu, pendant plusieurs années, l'occasion de constater dans un nombre considérable d'expériences où les conditions étaient cependant aussi variées que possible.

Ainsi, j'ai employé de la fleur du vin de plusieurs origines ; au début, je prenais celle qui se développait spontanément sur le suc de sorbier; plus tard, j'en ai recueilli sur du vin, du suc de plusieurs fruits. J'ai varié aussi les conditions de culture en faisant végéter le cryptogame à diverses températures, soit en présence d'un grand excès d'oxygène, soit, au contraire, en diminuant l'accès de celui-ci; le résultat n'a jamais changé quant à la production du sorbose.

Enfin, j'ai opéré avec du suc provenant de trois espèces différentes de sorbes, recueillies à des états de maturation très divers et dans plusieurs localités; j'ai utilisé aussi du suc de cerises, du vin blanc ou rouge, de la décoction de levure ou du bouillon de peptone, additionnés de sorbite.

Dans aucun cas, la fleur du vin n'a donné trace de sorbose, tandis que la bactérie que j'ai signalée produisait rapidement ce sucre.

Bien mieux, quand on opérait sur du jus de sorbes, dont le pouvoir réducteur, après la fermentation alcoolique, correspond encore à quelques grammes de glucose par litre (1), on constatait toujours la disparition partielle de celui-ci, en même temps que d'autres substances, par l'action de la fleur du vin.

Ainsi, pour citer un exemple, un demi-litre de jus de sorbes fermenté fut additionné d'un demi-volume d'eau et placé à l'étuve à + 30°, dans une cuvette ronde de 0m,21 de diamètre. La fleur du vin, ensemencée sur le liquide, s'y développa très rapidement.

(1) Ce pouvoir réducteur ne paraît pas être dû à un reste de sucre.

Après dix jours, les cellules furent séparées par filtration et le liquide, ramené à son volume primitif, fut analysé. On trouva :

	Avant la culture.	Après la culture.
Matières dissoutes.............	18.70 %	14.05 %
Pouvoir réducteur (en glucose).	4.20	1.60

D'après toutes ces observations, il semble bien difficile d'attribuer les résultats avancés par M. Matrot, soit à une condition expérimentale encore à définir, soit à une race particulière de fleur du vin. Cet auteur déclare, en effet, s'être servi de mycoderme récolté indifféremment sur du jus de sorbes ou du vin et avoir obtenu du sorbose dans de nombreuses expériences « quel qu'ait été le ferment employé dans l'oxydation ». On comprendrait mal que tous ces ferments, dont l'origine est d'ailleurs banale, appartinssent précisément à une même race, différente du type que j'ai rencontré dans toutes mes expériences.

Au contraire, si on remarque que M. Matrot recommande de faire les cultures dans de simples cuvettes, exposées par conséquent à l'air dans l'étuve, on s'étonnera moins que des bactéries oxydantes aient pu se propager de cuvette en cuvette, par l'intermédiaire de mouches ou autrement, et ajouter ainsi leur action propre à celle de la fleur du vin. Cette explication me parait d'autant plus vraisemblable que j'ai rencontré moi-même assez souvent de telles associations spontanées au début de mes recherches, et je dois reconnaitre qu'elles ne sont pas toujours faciles à mettre en évidence.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

N° 76. — Recherches sur le lait. Détermination du mouillage ; par MM. A. VILLIERS et M. BERTAULT.

Le mouillage du lait, lorsqu'il s'agit de mélanges tels que ceux qui sont livrés à la consommation parisienne, peut être affirmé d'une manière à peu près certaine, d'après les résultats de l'analyse, lorsque ces résultats sont sensiblement au-dessous des moyennes généralement adoptées. Ce lait résulte toujours, en effet, du mélange d'un grand nombre de laits d'origine différente. Mais il n'en est pas ainsi lorsqu'on analyse celui qui provient d'une vache unique ou même d'un mélange obtenu avec la traite de quelques vaches. Dans ce cas, les résultats de l'analyse peuvent être très notablement inférieurs à ces moyennes.

Deux laits, par exemple, non additionnés d'eau, nous ont donné les résultats suivants :

Extrait dans le vide par litre...	131,20	110,20
Sucre de lait par litre..........	58,50	45,00

Il est facile de voir qu'un mélange de 15 volumes d'eau et de 85 volumes du premier lait donnera à l'analyse des résultats supérieurs pour l'extrait et surtout pour la lactose au second lait non mouillé.

Cet exemple, et l'on pourrait en donner beaucoup d'autres, montre combien on peut être embarrassé, après l'analyse, pour conclure au mouillage.

Nous avons constaté que ce problème paraît pouvoir être résolu avec une très grande certitude par l'examen du pouvoir réfringent du petit lait. Il existe, en effet, une relation singulière entre la lactose et les sels dissous dans le petit lait, relation que nous avons vérifiée sans exception sur 38 analyses d'échantillons authentiques. Ces sels qui sont constitués en partie par des sels solubles dans l'eau, en partie par des phosphates mixtes de terres et d'alcalis, restant en solution dans le petit lait et donnant un notable résidu insoluble après incinération, varient dans des proportions telles que le pouvoir réfringent du petit lait est sensiblement constant. C'est ce que montre le tableau suivant sur lequel figurent des laits dont l'extrait varie de 110 gr. à 202gr, 40 par litre, l'extrait du petit lait après ébullition de 61gr, 20 à 74gr, 60, les cendres solubles de 3gr,22 à 8gr,40, le sucre de lait de 37gr,80 à 58gr,50, les chlorures évalués en chlorure de sodium de 0gr,93 à 2gr,97 et qui donnent les résultats observés pour le petit lait à l'oléoréfractomètre de MM. Ferdinand Jean et Amagat (1), la cuve extérieure étant remplie d'eau.

Les extraits du petit lait ont été mesurés sur 5 centimètres cubes, évaporés dans le vide.

Le petit lait a été préparé en ajoutant 1/2 volume d'acide acétique dilué au 1/100 et portant le mélange un instant à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On filtre après refroi-

(1) Si l'on se servait du réfractomètre d'Amagat, il suffirait d'ajouter 1/3 au résultat obtenu pour calculer le nombre de divisions qui correspondent à l'oléoréfractomètre. On peut faire la conversion inverse en retranchant 1/4.

Dans le cas où l'on aurait plusieurs laits à examiner, il serait nécessaire, pour permettre la lecture, de nettoyer de temps en temps l'appareil avec une solution de soude, afin de dissoudre les traces de matières albuminoïdes qu'aurait pu laisser déposer le petit lait.

dissement. Les résultats correspondent aux substances dissoutes dans le petit lait non dilué, et sont obtenus en retranchant du résultat obtenu avec le petit lait dilué par l'acide acétique étendu le tiers de la différence entre le nombre de divisions donné par l'acide acétique étendu et par l'eau pure; on retranche en outre le nombre correspondant à l'eau pure et l'on ajoute enfin à la dernière différence la moitié du nombre obtenu (1).

Quant aux nombres de divisions correspondant au sucre de lait, ils sont calculés en multipliant le poids du sucre de lait contenu dans 100 cc. de lait par 6,17, nombre qui correspond à 1 gr. de lactose pour 100. Nous avons vérifié que le nombre de divisions est proportionnel au poids du sucre.

On voit d'après ce tableau que, si l'on fait abstraction des échantillons renfermant du lait colostral facilement reconnaissable du reste par la présence de l'albumine dans le petit lait préparé à froid, le plus faible résultat obtenu a été trouvé égal à 39,5. Il est en général égal à 40 à 41 divisions.

Cette constance est d'autant plus singulière et digne d'être remarquée que l'on constate dans le tableau ci-après les divergences les plus grandes entre le poids du sucre de lait de même qu'entre le poids des autres substances et le pouvoir réfringent de ces dernières. C'est seulement avec des mélanges contenant du lait colostral que l'on constate des variations plus étendues. Cependant le minimum ne s'est pas abaissé dans ce dernier cas au-dessous de 38,5. Il semble donc qu'on soit en droit de conclure au mouillage d'un lait non colostral dès que le nombre de divisions observé s'abaisse jusqu'à ce dernier chiffre.

Si nous revenons aux deux premiers exemples cités au début, exemples que nous avons choisis dans le tableau ci-après, nous voyons que le premier (n° 9) donne 41 divisions, le second (n° 30) 39,5, c'est-à-dire que les résultats sont sensiblement les mêmes.

Le premier après un mouillage de 10 pour 100 a donné 37 divisions, c'est-à-dire un nombre indiquant nettement une addition d'eau, bien que ce lait mouillé fût encore notablement plus riche que le second non mouillé.

(1) Si, par exemple, on a observé 11,5 divisions dans le cas de l'eau pure, 15 divisions avec l'acide acétique étendu, le résultat correspondant aux substances dissoutes dans le petit lait non dilué s'obtiendra en calculant la différence

$$41 - \frac{15 - 11,5}{3} - 11,5 = 28,3$$

et en ajoutant la moitié de ce nombre à lui-même : on obtient ainsi 42,4.

NUMÉROS.	ORIGINE DES LAITS.	AGE de la vache.	AGE du lait.	NOURRITURE de la vache.	EXTRAIT du lait.
	Vendée.				
1	1re partie..				133,0
2	2e — .. race parthenaise.....	9 ans	3 semaines	foin, choux, betteraves	160,0
3	3e — ..				180,2
4	1re partie..				123,2
5	2e — .. même race..........	11 ans	7 mois 1/2	foin, choux	119,8
6	3e — ..				124,8
7	1re partie..				122,8
8	2e — .. même race..........	7 ans	1 mois	Id.	129,2
9	3e — ..				131,2
10	1re partie..				»
11	2e — .. même race..........	6 ans	lait colostral	Id.	202,4
12	3e — ..				200,2
13	1re partie..				119,6
14	2e — .. même race	5 ans	8 mois	Id.	124,4
15	3e — ..				124,6
16	1re partie..				110,0
17	2e — .. même race..........	5 ans	4 mois 1/2	Id.	116,2
18	3e — ..				120,8
19	2e partie.. même race....	4 ans	9 mois	Id.	121,0
20	3e — ..				»
21	1re partie..				157,0
22	2e — .. même race..........	4 ans	lait colostral	Id.	192,2
23	3e — ..				184,2
24	1re partie..				114,8
25	2e — .. même race..........	2 ans	3 semaines	Id.	113,2
26	3e — ..				112,8
27	Race normande................	4 ans	1er colostrum	paille, foin trèfle ensilé	201,2
28	Race parthenaise...............	10 ans	6 mois	foin, choux	152,8
29	Race maraichine...............	4 ans	15 jours	Id.	145,2
	Paris.				
30	Race hollandaise...............	?	?	?	110,2
31	Id.	?	?	?	121,8
32	Id.	?	?	?	122,8
33	Id.	?	?	?	140,0
34	Id.	?	?	?	135,2
35	Id.	?	?	?	122,4
36	Id.	?	?	?	141,4
37	Id.	?	?	?	128,2
38	Id.	?	?	?	131,0

EXTRAIT du petit lait.	CENDRES solubles.	CHLORURES calculés en NaCl.	LACTOSE.	RÉSULTATS À L'OLÉORÉFRACTOMÈTRE correspondant : au sucre de lait.	à 1 gramme des substances autres que le sucre de lait.	à la totalité des substances dissoutes dans le petit lait.
»	»	»	»	»	»	40,2
»	»	»	»	»	»	40,2
»	»	»	»	»	»	39,8
»	4,05	1,31	54,22	»	»	40,2
72,00	3,97	1,42	54,22	33,45	0,38	40,2
71,13	4,20	1,52	»	»	»	40,7
73,50	6,07	1,04	58,50	36,09	0,32	41,0
73,20	6,22	»	58,50	36,09	0,33	41,0
72,94	6,60	0,99	58,50	36,09	0,34	41,0
67,08	6,00	2,97	38,97	24,04	0,53	38,5
67,38	6,30	2,75	37,80	23,32	0,51	38,5
67,20	6,00	2,50	38,92	24,01	0,51	38,5
68,82	6,07	1,97	54,67	33,73	0,42	39,7
»	5,85	1,90	»	»	»	39,7
»	»	»	»	»	»	39,7
70,90	5,55	1,41	56,02	34,56	0,35	39,9
69,60	5,47	1,39	56,70	34,98	0,38	39,9
69,45	5,40	1,37	»	»	»	39,9
»	5,92	1,93	»	»	»	39,7
»	6,97	1,92	»	»	»	39,9
63,32	6,10	2,26	47,25	29,15	0,83	42,5
74,60	5,50	1,83	49,72	30,67	0,47	42,5
»	»	1,91	50,40	»	»	42,0
71,70	3,45	0,93	56,70	34,98	0,40	41,0
74,10	3,82	0,96	»	»	»	41,0
72,10	4,65	1,07	56,70	34,98	0,39	41,0
65,40	8,40	1,87	37,80	23,32	0,60	39,9
65,85	3,22	1,74	54,22	33,45	0,73	42,0
70,50	3,22	1,12	55,12	34,00	0,71	45,0
61,20	8,25	2,04	45,00	27,76	0,72	39,5
69,15	7,87	1,70	51,52	31,78	0,60	42,4
69,45	7,27	1,87	50,62	31,23	0,59	42,4
63,00	6,22	2,79	47,47	29,28	0,70	40,2
65,55	5,32	2,53	48,15	29,70	0,60	40,2
65,40	5,92	2,12	51,07	31,51	0,71	41,7
66,60	5,47	2,07	51,07	31,51	0,62	40,2
67,80	5,47	1,91	55,12	34,00	0,60	41,7
66,00	4,27	2,25	50,40	31,09	0,68	41,7

Avec un même lait mouillé au 1/20, au 1/10, au 1/5, au 1/2, cette méthode nous a ainsi indiqué une addition de 5,5, 11, 21,2, 51,2 d'eau, au lieu de 5, 10, 20, 50 d'eau.

Il est à remarquer que les laits donnés par des vaches de race hollandaise qui figurent dans le tableau donnent des chiffres qui ne sont pas les plus faibles. Ce résultat a quelque intérêt, la faiblesse de composition du lait des vaches hollandaises étant souvent invoquée par les fraudeurs pour expliquer la faiblesse des résultats obtenus dans l'analyse des laits additionnés d'eau.

N° 77. — Recherches sur la présence de l'acide cyanhydrique chez diverses plantes; par M. Alexandre HÉBERT.

La présence de l'acide cyanhydrique a été signalée chez un certain nombre de plantes toxiques ou réputées telles. Nous avons voulu vérifier si ce corps était véritablement le principe actif de ces divers végétaux et s'il y existait en proportion suffisante pour les rendre vénéneux (1).

Mode opératoire. — Dans le règne végétal, l'acide cyanhydrique peut exister vraisemblablement sous deux formes : 1° soit à l'état libre ou à l'état de sels faiblement combinés par suite de l'acidité naturelle des plantes; 2° soit à l'état de glucosides, analogues à l'amygdaline et dédoublables par hydratation, celle-ci pouvant d'ailleurs s'obtenir sous l'influence d'agents chimiques, tels que les acides étendus, ou sous l'influence d'agents biologiques, tels que l'émulsine. On peut caractériser la première sorte de combinaisons d'acide cyanhydrique, parce que cette substance y est entraînable avec l'eau, tandis que la seconde forme exige que la distillation ait lieu en présence d'un acide faible, tel que l'acide tartrique pour isoler l'acide cyanhydrique.

Les ferments solubles hydrolytiques, capables de dédoubler les glucosides analogues à l'amygdaline, existent aussi dans les végétaux. M. Guignard a montré (2) que ces glucosides et ces ferments solubles, quand ils existent ensemble dans une même plante, étaient renfermés dans des cellules distinctes et séparées et qu'il fallait déchirer et diviser ces cellules pour que le ferment puisse venir au contact du glucoside et exercer sur lui son action hydro-

(1) Cette étude date de l'été dernier; les matériaux nous en ont été fournis par M. Heim, qui s'est aussi chargé de la partie botanique du travail. Voir les « Comptes rendus du congrès de 1897 de l'Association française pour l'avancement des sciences ».

(2) *Comptes rendus*, t. 110, p. 477.

lysante. Il y avait lieu de rechercher dans les végétaux, chez lesquels se produit l'acide cyanhydrique, la présence, soit d'un glucoside générateur de ce corps, soit d'un ferment soluble hydratant, soit des deux à la fois. Trois séries d'expériences étaient effectuées dans ce but :

1° Broyage des tissus de la plante dans un peu d'eau pour mettre en contact le glucoside et le ferment supposés, puis mise à l'étuve à 35°, pour favoriser l'action du ferment ;

2° Broyage des tissus et mise à l'étuve en présence d'une solution d'amydaline vraie ;

3° Broyage des tissus et mise à l'étuve en présence d'émulsine vraie.

Après quelque temps de séjour à l'étuve, l'acide cyanhydrique était recherché dans ces produits. En cas de succès, la première opération indiquait qu'il existait chez les organes examinés, à la fois un glucoside et un ferment hydrolysant ; si cette expérience ne réussissait pas et si la seconde donnait lieu à une production d'acide cyanhydrique, elle démontrait la présence seule du ferment ; si, au contraire, c'était la troisième opération qui donnait des résultats positifs, elle montrait l'existence seule du glucoside.

Résultats. — Tous ces essais ont été effectués sur différentes familles végétales et ont donné les résultats suivants :

Aroïdées. — Nous n'avons pu déceler l'acide cyanhydrique libre ou combiné, dans aucun des types suivants : *Arum maculatum*, *A. Italicum*, *Arisarum vulgare*, *Amorphophallus rivieri*, *Caladium bulbosum*, *Diffembrachia seguine*. Mais nous avons montré précédemment, dans la plupart de ces végétaux, l'existence d'un alcaloïde voisin de la conicine (1).

Saxifragées. — L'espèce *Ribes aureum* a été signalée comme renfermant de l'acide cyanhydrique. Nous avons examiné à ce point de vue divers *Ribes*.

Le *Ribes rubrum* renferme tout son acide cyanhydrique à l'état libre ou faiblement combiné, dans les jeunes pousses vertes, à l'épanouissement au printemps. Cette quantité d'acide toxique atteint, d'ailleurs, à peine quelques milligrammes pour 100 gr. de plante. Les parties vertes en pleine végétation n'en renferment plus que des traces.

Mêmes constatations ont été faites pour les espèces *Ribes nigrum* et *R. aureum*, dans lesquels la proportion d'acide est plus

(1) *Comptes rendus*, t. 124, p. 1368 ; *Bull. Soc. chim.*, 3 série, t. 17, p. 664.

faible. On n'a pu le trouver chez le *Ribes sanguineum* et le *R. uva crispa*, sauvage ou cultivé.

Les espèces de ce genre renfermant de l'acide cyanhydrique, ne la contiennent en quantité appréciable qu'au début de la végétation.

Rosacées. — Un grand nombre d'espèces de la famille des rosacées renferment un composé cyané. Nous en avons recherché la présence chez le type *Rosa;* ce composé est absent des variétés horticoles.

La production de l'acide cyanhydrique dans le fruit de la nèfle du Japon (*Eryobothrya Japonica*) était à prévoir, d'après certaines intoxications dues à ces graines.

Nous avons opéré séparément sur le péricarpe, le tégument séminal et l'embryon. Le péricarpe ne renferme aucun corps engendrant de l'acide cyanhydrique; il est aussi privé de glucoside analogue à l'amygdaline et de ferment susceptible de dédoubler ce corps. Mêmes résultats pour le tégument séminal; mais l'embryon renferme pour 100 parties, environ 40 milligr. d'acide cyanhydrique provenant du dédoublement d'une amygdaline ou d'une substance analogue, par un ferment soluble existant dans l'embryon et qui décompose aussi l'amydaline vraie, ce qui le rapproche de l'émulsine.

Renonculacées. — *Aquilegia vulgaris* a été signalé comme renfermant de l'acide cyanhydrique. Nous avons constaté que, au début de la végétation, cet acide y est produit par un corps analogue à l'amygdaline, dédoublable par un ferment soluble, analogue à l'émulsine; il existe en quantité dosable dans les organes verts; nous en avons trouvé :

Dans les feuilles.................	1,2 mgr	pour 100 gr.
Dans les tiges...................	3,6	—
Dans les boutons............ ...	10,0	—

On y rencontre aussi le ferment capable de dédoubler l'amygdaline. Ces substances sont absentes dans les parties souterraines.

Quand les fleurs sont épanouies, on rencontre, dans les organes floraux, une bien moins grande quantité d'acide cyanhydrique : 1^{mgr},6, qui existe à l'état libre ou faiblement combiné.

On a cherché aussi à déterminer la localisation du corps cyané dans les organes floraux; on a donc séparé avec soin, dans les fleurs, les pétales, les étamines et les ovaires et on y a recherché la présence de l'acide cyanhydrique. Or, tandis qu'on n'en pouvait déceler que des traces dans les pétales et les étamines, on en obte-

nait 10 milligr. environ pour 100 gr. d'ovaires. Le corps cyané est donc localisé dans le seul organe floral pourvu de chlorophylle.

Il ressort de ces faits que, dans l'*Aguilegia vulgaris*, les seules parties productrices d'acide cyanhydrique : feuilles, tiges et ovaires, sont chlorophylliens; tandis que les autres organes : racines, étamines, pétales, dépourvus de matière verte, ne donnent pas naissance à l'acide toxique.

Conclusions. — Pouvons-nous déduire de nos expériences la nature du véritable rôle de l'acide cyanhydrique chez les plantes ? Les recherches que nous avons exécutées montrent que, dans les végétaux où il existe ou dans lesquels il prend naissance, l'acide cyanhydrique n'est pas en quantité suffisante pour constituer un moyen de défense, du moins pour les espèces que l'on rencontre sous nos climats. Les nèfles du Japon, qui renferment relativement une grande quantité d'acide cyanhydrique, ne pourraient devenir sérieusement toxiques qu'à la dose de 300 ou 400 grammes, quantité dont l'ingestion serait considérable et, quant aux autres végétaux générateurs d'acide cyanhydrique, la nocuité due à celui-ci, ne serait atteinte, pour les plantes que nous avons étudiées, que par l'ingestion de plusieurs kilos, ce qui n'a, on peut le dire, jamais lieu.

Le rôle joué en réalité par l'acide cyanhydrique, peut être expliqué par la théorie préconisée par M. Armand Gautier sur la formation des matières albuminoïdes dans les végétaux (1). L'éminent chimiste admet que les nitrates absorbés par les plantes arrivent, faiblement dissociés, grâce à leur dilution extrême et à la légère acidité des sucs de la plante, dans le protoplasma des cellules chlorophylliennes où se produisent l'aldéhyde méthylique et les hydrates de carbone, réducteurs énergiques, et qui donneraient lieu à la réaction suivante :

$$2AzO^3H + 5CH^2O = 2CAzH + 3CO^2 + 5H^2O$$

dans laquelle prend naissance le groupement acide cyanhydrique qui s'unirait aux aldéhydes. La condensation d'un certain nombre de ces combinaisons formerait les albuminoïdes végétaux.

La constatation que nous avons faite de la présence de l'acide cyanhydrique dans les seuls organes verts de l'*Aquilegia vulgaris* semble bien confirmer les vues de M. Armand Gautier.

(Travail fait au Laboratoire des Travaux pratiques de Chimie biologique, à la Faculté de Médecine de Paris.)

(1) Voir A. Gautier, *Chimie biologique*, 1892, p. 64.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes ; Th. SCHLŒSING fils (*C. R.*, t. **125**, p. 476; 7.2.98). — L'auteur indique les densités de l'azote, de l'oxygène, de l'argon, du méthane, obtenues au moyen de l'appareil qu'il a décrit récemment. Il a fait, au préalable, une étude méthodique du temps nécessaire à l'établissement complet de l'équilibre des divers gaz mis en présence. Cette méthode ne peut s'appliquer à la recherche de la densité de l'hydrogène, ce gaz et l'anhydride carbonique se diffusant avec une extrême rapidité l'un dans l'autre. G. ANDRÉ.

Sur la corrélation entre la réduction par l'hydrogène naissant, l'électrolyse et la photolyse de l'acide carbonique; A. BACH (*C. R.*, t. **125**, p. 479; 7.2.98). — L'auteur montre que la réduction de l'hydrate de CO^2 par H naissant, dégagé par l'hydrure de palladium, fournit de l'aldéhyde formique. Cette réduction a été mise en évidence par l'eau d'aniline qui a donné, au contact du produit de réduction, de la *méthylène-aniline*, identique à celle qui se forme par l'action de l'aldéhyde formique sur l'aniline. En appliquant ce résultat à l'électrolyse de CO^3H^2, l'auteur montre que cet hydrate fournit de l'oxygène et de l'aldéhyde formique. Il avait fait voir antérieurement que, sous l'action de la radiation solaire, ces mêmes termes prenaient naissance. Si donc on admet que, dans l'électrolyse, l'acide carbonique soit réduit par l'hydrogène mis en liberté, l'électrolyse et la photolyse de cet acide suivront exactement la même marche; ces deux phénomènes présentent une complète identité. G. ANDRÉ.

Recherches sur les alcools nitrés. Sur les dérivés du nitro-isobutane primaire $(AzO^2)CH^2.CH(CH^3)^2$; **A. SHAW** [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. **34**, p. 1019-1037). — La préparation du nitroisobutane peut se faire avec le bromure (rendement 25 à 30 0/0) au lieu de l'iodure (50 à 70 0/0). Il se forme avec le bromure plus de 50 0/0 de nitrite d'isobutyle.

La solution de nitro-isobutane dans la potasse traitée par un courant de chlore donne $(CH^3)^2.CH.CHCl(AzO^2)$, le nitro-1-chloro-1-méthyl-2-propane sous forme d'huile lourde (Eb. 151-152°; Pr. 750 mm.).

Méthyl-3-nitro-2-butanol-1, par condensation du méthanal en sol. avec le nitro-isobutane en présence d'une trace de KOH. On épuise par l'éther. Liquide épais (Eb. 138-139°; Pr. 38 mm.), peu sol. dans l'eau, sol. dans les sol. alcalines, $D^{13} = 1,0966$. Sa sol. alcoolique additionnée de NaOH, puis d'éther, dépose des aiguilles du dérivé sodique — $CNa(AzO^2)$. — Comme dérivés du chaînon alcool, l'auteur décrit le chlorure (Eb. 163-170°; Pr. 758 mm.), l'acétate (Eb. 159-168°; Pr. 38 mm.), le nitrate.

Méthyl-3-nitro-2-méthylol-2-butanol-1. — S'obtient en cristaux par condensation du méthanal avec l'alcool précédent.

Méthyl-4-nitro-3-pentanol-2, par condensation du nitro-isobutane avec l'éthanal en présence de KOH. Liquide (Eb. 119-122°; Pr. 38 mm.).

Méthyl-3-chloro-2-nitro-2-butanol-1, par condensation du méthanal avec le dérivé chloré précédemment décrit. Liquide (Eb. 153°; Pr. 36 mm.).

La condensation de l'acroléine avec le nitrométhane n'a donné aucun bon résultat (Lab. de M. Henry, à Louvain). M. DELACRE.

Sur les propriétés et la cristallisation du sulfure de baryum anhydre; A. MOURLOT (*C. R.*, t. **126**, p. 643; 28.2.98). — L'auteur prépare BaS amorphe par l'action de H^2S sur $BaCO^3$ au rouge dans un four à réverbère. Ce corps, placé dans une nacelle de charbon disposée à l'intérieur d'un tube de même matière, est chauffé au four électrique; le sulfure fondu cristallise par refroidissement. On prépare ce même corps en chauffant au four électrique à creuset un mélange intime de $BaSO^4$ et de charbon.

BaS est en cristaux blancs, incolores sous une faible épaisseur, paraissant formés par la juxtaposition de cubes; il est moins altérable à l'air que le composé amorphe. Le fluor l'attaque à froid avec incandescence, l'oxyyène l'attaque avec incandescence au rouge. Le carbone, au four électrique, chasse le soufre et fournit C^2Ba. G. ANDRÉ.

Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux; E. FINCK (*C. R.*, t. **126**, p. 646; 28.2.98). — L'auteur chauffe du chlorure palladeux à 260° et fait passer sur lui de l'oxyde de carbone. Il se fait un produit brut, mélange de plusieurs substances. Un corps jaune, soluble dans CCl^4 et séparable ainsi des autres matières, domine dans cette préparation; il est en aiguilles jaunes renfermant $C^3O^3Pd^2Cl^4$; l'eau le décompose en palladium, acide carbonique, oxyde de carbone, acide chlorhydrique. Chauffé à 263°,

il perd CO et donne un résidu liquide, jaune brun, cristallisant par refroidissement en aiguilles jaune rouge. Ce corps nouveau répond à la formule $COPdCl^2 = CO = PdCl^2$; il fond à 197° et se décompose par l'eau.

L'analyse des aiguilles blanches provenant des derniers épuisements du produit brut par CCl^4 bouillant conduit à la formule : $C^2O^2PdCl^2 = PdCl^2 <\substack{CO \\ CO}>$. Ce corps fond à 142°, il perd CO vers 218° et donne $C^3O^3Pd^2Cl^4$; il est décomposable par l'eau comme ci-dessus. Ce dernier composé résulte de l'union d'une mol. de $C^2O^2PdCl^2$ et de 1 mol. de $COPdCl^2$. L'action de CO sur $PdCl^2$ donne donc 3 composés répondant aux composés analogues du platine.

G. ANDRÉ.

Sur le sulfate anhydre de calcium produit par la déshydratation du gypse; **A. LACROIX** (*C. R.*, t. **126**, p. 360; 24.1.98). — La déshydratation *complète* du gypse engendre un SO^4Ca anhydre cristallisé, mais différent de l'anhydrite. On a chauffé très progressivement à l'étuve, jusqu'à 125 et 145°, des crist. un peu épais de gypse d'Auteuil ou de Montmartre. Alors la déshydratation est complète et la température peut être portée au rouge sans que le produit subisse de nouvelle altération. Les crist. ainsi déshydratés ont été taillés en lames minces aussi facilement que s'ils étaient intacts et, de leur examen optique, M. Lacroix conclut qu'il s'est engendré un SO^4Ca dimorphe de l'*anhydrite*, probablement en prismes anorthiques, avec groupements intimes conduisant à un édifice de symétrie plus élevée; réfringence et biréfringence très supérieures à celles de l'anhydrite. La déshydratation du gypse effectuée au-dessous de 125° engendre aussi parfois un autre produit constitué par de longues aiguilles hexagonales (V. le mémoire suivant).

L. BOURGEOIS.

Sur la formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température; **A. LACROIX** (*C. R.*, t. **126**, p. 553; 14.2.98). — Le produit hexagonal, dont il a été question dans la note précédente n'est pas le $SO^4Ca + 0,5H^2O$ de M. Le Châtelier, mais bien un SO^4Ca anhydre comme le sulfate triclinique qui l'accompagne toujours. Ces deux espèces polymorphes de l'anhydrite sont parfaitement stables jusqu'à la température du rouge naissant, mais si l'on pousse jusqu'au rouge cerise, on voit le produit de la déshydratation du gypse subir un changement moléculaire : les lamelles de clivage se gondolent et, si on les écrase avec le doigt, elles se résolvent en une poudre cristalline. Il s'est formé alors des

crist. d'*anhydrite* véritable, d'autant plus gros qu'on a chauffé plus près du p. de fus. de SO^4Ca. Quant à la masse cristalline résultant de la fus. de SO^4Ca, suivie de refroidissement, elle est aussi entièrement formée d'anhydrite en grandes lames. Les deux premières formes de SO^4Ca sont bien plus solubles et s'hydratent bien plus aisément au contact de l'eau que l'anhydrite. Ces faits confirment et expliquent ce qu'on sait du plâtre trop cuit qui ne fait plus prise avec l'eau. L. BOURGEOIS.

Sur la ktypéite, nouvelle forme de carbonate de calcium différant de la calcite et de l'aragonite; A. LACROIX (*C. R.*, t. **126**, p. 603; 21.2.98). — Les pisolites calcaires des sources thermales de Carlsbad (Bohême) et de Hamman-Meskoutine (Constantine) ne sont pas formés d'aragonite, ainsi qu'on le croyait, mais bien d'une variété particulière de CO^3Ca disposé en couches concentriques, ressemblant à un émail homogène, dénué de structure fibreuse ou cristalline, et beaucoup moins biréfringent que l'aragonite, à plus forte raison que la calcite. La densité est aussi plus faible 2,58-2,7. Chauffés au rouge naissant, ces pisolites détonent avec une extrême violence, en brisant souvent le tube où se fait la calcination. La matière est alors exfoliée, mais n'a pas subi d'autres modifications. Si l'on pousse jusqu'au rouge, les écailles se transforment en un agrégat de petits crist. de calcite.

M. Lacroix pense qu'on est en présence d'une variété de CO^3Ca, peut-être colloïdale et certainement trempée, qui n'est ni de la calcite, ni de l'aragonite, et propose le nom de *ktypéite*, d'un mot grec signifiant détoner. L. BOURGEOIS.

Sur une combinaison de l'anhydride phosphorique avec le benzène; H. GIRAN (*C. R.*, t. **126**, p. 592; 21.2.98). — On chauffe en tube scellé, à 110-120°, pendant 4 à 5 heures, 1 mol. P^2O^5 et 3 mol. C^6H^6. Il se produit une matière solide, rouge brique, très instable, qui se dissocie rapidement à l'air, mais que l'on peut conserver dans une atmosphère de benzène. Cette masse se décompose au contact de l'eau, elle se dissout dans l'alcool. Elle fournit avec l'éthylate de baryte un corps gélatineux, qui, lavé à l'alcool absolu et séché sur une plaque de porcelaine en présence de potasse caustique, fournit un sel blanc, soluble dans l'eau. Séché à 110-120°, ce sel répond à la formule : $C^6H^2P^8O^{20}Ba^2$; l'acide correspondant serait $C^6H^2P^8O^{20}H^4$ et résulterait de l'union d'une mol. C^6H^6 avec 4 mol. P^2O^5; ce serait l'acide *benzène-tétradimétaphosphorique*.

G. ANDRÉ.

Action de la cyanamide sur le bromanile en présence de la potasse; H. IMBERT (*C. R.*, t. **126**, p. 529; 14.2.98). — Si dans une solution aqueuse et bouillante de cyanamide, tenant en suspension du bromanile pulvérisé, on ajoute quelques fragments de potasse, le liquide prend une coloration verte à reflets jaunes. L'addition d'un acide, tel que HCl, fait virer cette coloration au bleu puis au violet. Le produit vert isolé se présente sous forme de longues aiguilles, les unes paraissent vertes, les autres brun jaunâtre, probablement par suite d'un phénomène de polychroïsme. Ce produit contient $2H^2O$ et répond à la formule d'une dicyaniminodibromodioxyquinone dipotassique $CAz^2{=}C^6Br^2(OK)^2{=}Az^2C.2H^2O$. Ce corps, traité en solution aqueuse par un acide, donne un produit violet; sous l'influence d'un réducteur tel que SO^2, celui-ci se transforme en un leuco-dérivé. C'est une réaction analogue à celles que fournissent les auramines.

Le sel dipotassique, traité par $AgAzO^3$ ou par $BaCl^2$, fait la double décomposition en donnant un sel d'argent insoluble et un sel de baryum peu soluble. Le chloranile donne des résultats analogues.

G. ANDRÉ.

Sur un hydrure de dicamphène cristallisé; A. ETARD et G. MEKER (*C. R.*, t. **126**, p. 526; 14.2.98). — De Montgolfier a isolé, par l'action du sodium sur le chlorhydrate de térébenthène un hydrure de dicamphène visqueux. Les auteurs ont réussi à préparer un semblable corps à l'état cristallisé. Dans 100 p. de chlorhydrate de térébenthène sec, chauffé seulement à la temp. nécessaire pour le fondre, on introduit 15 parties de sodium, on agite et on conduit la réaction lentement pour éviter toute élévation de temp. capable de provoquer des polymérisations. On ajoute ensuite du benzène pour dissoudre les carbures et on distille. Après départ du benzène, on obtient 45 p. de liquide bouillant entre 150 et 160° et 30 p. bouillant de 320 à 330°. La fraction légère, traitée par l'ac. sulfurique, fournit ensuite par distillation 15 à 20 pour cent d'une magnifique substance cristallisée. Le carbure liquide 320-330°, fractionné un certain nombre de fois, passe à 337° (non corr.) $D_{15} = 0.963$; $[\alpha]_D = 24°,3$. La préparation liquide a été abandonnée au froid et a fourni des cristaux. Ceux-ci permettent de transformer rapidement jusqu'à moitié le carbure, refroidi dans CH^3Cl. Ce carbure solide $C^{20}H^{34}$ est cubique; $D_{15} = 1,001$. Il bout à 326-327 (non corr.) et fond à 75°. $[\alpha]_D = +15°,27$ et $+15°,56$.

G. ANDRÉ.

Recherches sur le phosphore organique; L. JOLLY (*C. R.*, t. **126**, p. 531; 14.2.98). — L'auteur se propose de vérifier si le phosphore métalloïdique fait partie intégrante de la molécule organique des tissus animaux et des albuminoïdes végétaux. Il divise en deux parties égales la substance à étudier bien homogène. Il incinère la première partie sans aller jusqu'à disparition complète du charbon, traite par HCl et précipite l'ac. phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. La seconde partie est oxydée à chaud par AzO^3H, desséchée, calcinée et traitée comme ci-dessus. La différence entre les deux quantités d'ac. phosphorique trouvées à l'analyse permet de déterminer le phosphore organique. Les phosphates minéraux calcinés en présence du charbon perdent une partie de leur ac. phosphorique, lequel, d'abord transformé en phosphure métallique, disparait à l'état de PH^3 quand, à la masse calcinée, on ajoute HCl. L'auteur a alors fait les essais suivants : de 20 gr. de légumine sèche il a retiré, après calcination simple, $0^{gr},09$ d'ac. phosphorique; de 20 gr. de cette même substance calcinée en présence de 2 gr. $NaHCO^3$, il a retiré $0^{gr},135$ d'acide phosphorique; de 20 gr. calcinés en présence de 4 gr. NaOH, il a retiré $0^{gr},280$ d'ac. phosphorique; de 20 grammes traités par un excès d'ac. nitrique à chaud, puis traités avant calcination par 4 gr. NaOH, il a retiré $0^{gr},280$ d'ac. phosphorique. Le cerveau et la chair musculaire du mouton traités de même ne permettent pas de confirmer l'existence du phosphore métalloïdique non oxydé faisant partie intégrante d'une molécule organique. G. ANDRÉ.

Sur une oxyptomaïne; OESCHNER de CONINCK (*C. R.*, t. **126**, p. 651; 28.2.98). — L'auteur a déjà présenté l'étude d'une ptomaïne pyridique, possédant la composition d'une collidine $C^8H^{11}Az$. Il fait agir sur ce corps l'eau oxygénée très étendue pendant plusieurs semaines. Il se forme peu à peu une masse jaunâtre qu'on dissout dans HCl. On agite avec de l'éther pour enlever quelques produits résineux et des matières colorantes. On décante, on traite par KOH et on extrait par $CHCl^3$. Celui-ci abandonne par évaporation une masse amorphe jaunâtre, qui, par un second et un troisième traitement, fournit un produit blanc d'aspect cristallin; il répond à la formule $C^8H^{11}AzO$. Ce composé est peu soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'éther et l'alcool absolus, très soluble dans le chloroforme. Fond au-dessus de 200° après s'être ramolli; fournit un chlorhydrate et un chloroplatinate. Chauffé à l'abri de l'oxygène avec de la poudre de zinc, il régénère la collidine primitive. On a donc affaire ici à une oxycollidine ou *collidone* $C^8H^{10}(OH)Az$. G. ANDRÉ.

Des ferments solubles uréopoiétiques du foie; A. CHASSEVANT et Ch. RICHET (*C. R. Soc. de biol.*, 1897, p. 743). — On sait que le foie est un des plus actifs producteurs de l'urée dans l'organisme. On sait, de plus, grâce aux recherches de M. Richet, que le foie extrait du corps produit, en dehors de toute intervention microbienne, une assez notable proportion d'urée; c'est ainsi que la proportion d'urée peut passer de 2 à 8 pour 10.000, — cette production d'urée dérive de l'action d'un ferment soluble sur l'une des substances du foie. En additionnant l'extrait liquide du foie de diverses substances telles que le tartrate d'ammoniaque et l'urate de soude, on a constaté que tous les mélanges s'enrichissent en urée d'une part; d'autre part, l'analyse montre que le tartrate d'ammoniaque ne diminue pas, que les substances albuminoïdes de l'extrait ne diminuent pas, tandis que la proportion d'urate de soude décroît. L'urée, au moins dans le foie extrait de l'organisme, ne dériverait donc ni de sels ammoniacaux, ni de substances protéiques, mais de certaines matières azotées cristallisables telles que l'acide urique. ARTHUS.

Contribution à la physiologie chimique de la tige des arbres; A. J. J. VANDEVELDE (*Mémoires de la Société botanique Dodonæa*, Gand, 1897, t. 9, p. 94-122, 3 pl.). — L'auteur a étudié les phénomènes chimiques qui se produisent dans le bois de plusieurs arbres : *Fagus sylvatica*, *Populus italica*, *Salix babylonica*, *Taxus baccata*, *Ilex aquifolium*, *Aucuba japonica*. Les recherches microscopiques ont été renouvelées tous les deux ou trois jours pendant environ deux années, dans le but de déterminer les quantités présentes de fécule, de glucose, de graisse et de protéides.

Des 5136 constatations effectuées, et des courbes qui sont construites sur les données numériques du travail, il résulte que la fécule se transforme en glucose sous l'influence du froid, et que le glucose se transforme en fécule quand la température s'élève, tant en été qu'en hiver. La graisse et les protéides ne subissent pas de modifications appréciables.

Des recherches supplémentaires sur des arbres cultivés simultanément en plein air et en serre chaude ont confirmé les résultats précités. L'auteur admet comme conclusion que le bois des arbres trouverait dans la transformation de la fécule en glucose, transformation qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur, un moyen de résister aux abaissements de la température.

A. J. J. VANDEVELDE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 78. — Sur la conductibilité des électrolytes dans les dissolvants organiques; par MM. Paul DUTOIT et L. FRIDERICH.

L'hypothèse de la dissociation électrolytique, émise par Arrhénius pour expliquer la conductibilité électrique et les anomalies cryoscopiques et ébullioscopiques des solutions aqueuses, relie remarquablement tout un ensemble de faits expérimentaux. On s'est demandé si la théorie est vérifiée dans le cas de dissolvants autres que l'eau. Les recherches effectuées dans ce but ont spécialement porté sur les alcools et les acides de la série grasse, sans que des expériences concluantes aient cependant démontré une analogie complète entre le phénomène de la conductibilité des électrolytes dans l'eau et dans les autres dissolvants.

On s'est également demandé quels sont les liquides capables de donner, avec les électrolytes, des solutions fortement conductrices ou, en d'autres termes, quelle relation existe entre le pouvoir dissociant d'un corps et ses propriétés physiques ou chimiques.

M. Ciamician (1), dans un mémoire très sommaire, attribue principalement le pouvoir dissociant à la fonction chimique du corps. Les composés de même fonction chimique que l'eau (alcools et acides) doivent, d'après cette hypothèse, donner les solutions les plus conductrices.

D'après les considérations théoriques de M. Nernst (2), un liquide dont la constante diélectrique est grande favorise la dissociation des molécules complexes en molécules simples, ainsi que la dissociation des électrolytes en leurs ions, bien que ce phénomène dépende encore d'autres facteurs. Le tableau suivant, emprunté à M. Nernst, montre en effet qu'il y a une relation entre

(1) Ciamician, *Zeit. phys. Ch.*, t. 6, p. 403.
(2) Nernst, *Zeit. phys. Ch.*, t. 13, p. 531.

la constante diélectrique d'un liquide et la conductibilité des électrolytes qui y sont dissous :

Corps.	Constante diélectrique.	Dissociation.
Air	1,0	Nulle.
Benzène	2,3	Très faible.
Alcool	25,0	Notable.
Eau	75,5	Très forte.

Cependant, depuis cette publication, nos connaissances sur les dissolvants organiques se sont accrues et la simple proportionnalité entre le diélectrique et la dissociation ne s'est pas toujours trouvée vérifiée : certains corps qui possèdent de fortes constantes diélectriques (le nitrobenzène par exemple) sont plutôt des liquides polymérisants.

M. Brühl (1) a été conduit, par des expériences de spectrochimie, à admettre que l'oxygène est généralement quadrivalent. L'eau et les autres liquides oxygénés seraient, d'après lui, des corps non saturés, ce qui expliquerait leur polymérisation, leur fort diélectrique et leur pouvoir dissociant. Mais on ne conçoit plus dans cette hypothèse que les éthers-oxydes et les éthers-sels soient des liquides non polymérisés, et que leurs solutions ne conduisent pour ainsi dire pas.

M. Dutoit et M[lle] Aston (2) ont cherché à établir que les dissolvants polymérisés sont seuls capables de donner avec les électrolytes des solutions fortement conductrices. Des déterminations de conductibilités électrolytiques dans l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, le propionitrile et le nitroéthane ont fourni une première vérification de cette hypothèse. L'exemple du propionitrile montre en outre qu'il n'est pas nécessaire que le dissolvant soit un corps hydroxylé ou même oxygéné.

Nous nous sommes proposé d'étendre et de compléter ces vérifications sur des liquides non encore étudiés au double point de vue de leur polymérisation et des conductibilités de leurs solutions.

Nous avons également déterminé le coefficient de viscosité de ces liquides, la conductibilité électrolytique paraissant dépendre non seulement du pouvoir dissociant du dissolvant, mais encore de sa viscosité, c'est-à-dire de la résistance qu'il oppose à la migration des ions.

Partie expérimentale. — Les mesures de conductibilités ont été

(1) Brühl, *Zeit. phys. Ch.*, t. 18, p. 514.
(2) Dutoit et Aston, *Comptes rendus*, t. 125, p. 240; 1897.

effectuées par la méthode de Kohlrausch. Autant que possible on a toujours opéré dans les conditions où l'exactitude et la sensibilité sont maxima. Les électrodes en platine platiné étaient parfaitement fixes l'une par rapport à l'autre, de façon que leur constante ne change pas. On en a employé deux modèles différents : le premier, décrit par M. Arrhénius (1), a été utilisé pour l'acétophénone ; la fermeture de la cuve étant peu étanche, il est préférable de ne pas l'employer pour les liquides volatils. Pour ceux-ci, nous nous sommes servis d'un autre appareil de forme cylindrique qui a été décrit par M. Kohlrausch (2). La cuve, quelle que soit sa forme, est placée dans un thermostat maintenu à 25°.

Les constantes des appareils ont été préalablement fixées par des mesures sur une solution aqueuse de chlorure de potassium 1/50 normale. Pour les dissolutions on a toujours retranché des conductibilités observées la valeur, généralement très faible, de la conductibilité du dissolvant pur.

La préparation des solutions demande quelques précautions spéciales en raison de la rareté des dissolvants organiques.

Ceux-ci ont été purifiés par des distillations fractionnées conduites avec beaucoup de soin. La plupart des corps ainsi obtenus passaient dans un intervalle de 0,1 de degré tout au plus.

Pour obtenir des solutions très étendues, la quantité de sel est trop faible pour être pesée directement ; on prépare alors avec un liquide volatil quelconque, un litre de solution au titre voulu, et on en évapore à sec la quantité nécessaire. Le résidu est ensuite dissous dans le même volume du liquide qu'on étudie.

Les déterminations de densités ont été faites au moyen de dilatomètres à tige capillaire divisée, de la contenance de 3 à 5 cc. Le calibrage de ces appareils a été répété à diverses reprises pendant le cours de nos recherches et le coefficient de dilatation du verre soigneusement déterminé.

Le coefficient d'association des dissolvants employés a été déterminé par la méthode de MM. Ramsay et Shields, en admettant avec ces savants que la dérivée de l'énergie superficielle moléculaire est une constante pour tous les liquides à poids moléculaires normaux. En réalité on arrive à des résultats plus exacts en considérant cette différentielle comme une fonction linéaire de la température d'ébullition (3).

(1) OSTWALD, *Hand. u. Hilfsbuch*, p. 269.

(2) OSTWALD, *ibid.*, p. 270.

(3) Au cours de recherches qui seront prochainement publiées, nous avons en effet constaté que la dérivée $d.\gamma(Mv)^{2/3}/dt$ est une constante spécifique,

Les mesures de viscosités ont été effectuées au moyen de l'appareil décrit par M. Ostwald, dans lequel on mesure le temps d'écoulement du liquide à travers un tube capillaire.

On a employé, dans les tableaux expérimentaux, les abréviations suivantes :

- t, température.
- d, densité à l'état liquide, rapportée à l'eau à 4°.
- h, hauteur d'ascension capillaire en centimètres.
- $\gamma(Mv)^{2/3}$, énergie superficielle moléculaire exprimée en dynes.
- k, dérivée de l'énergie superficielle moléculaire.
- x, coefficient d'association d'après la méthode de MM. Ramsay et Shields.
- x', coefficient d'association corrigé.
- r, rayon du tube capillaire en centimètres.
- θ, temps exprimé en secondes.
- η, coefficient de viscosité.
- v, volume du dissolvant dans lequel est dissous une molécule gramme.
- c, conductibilité spécifique de la solution ($mho \times 100$).
- s, conductibilité spécifique du dissolvant ($mho \times 100$).
- μ, conductibilité moléculaire.

Acétone. — L'acétone employée a été purifiée par fractionnement. A partir de trois litres d'acétone pure du commerce, on en a obtenu environ un litre distillant de 55°,15 à 55°,20 sous la pression de 733 mm.

Densités. — L'acétone a été identifiée avec celle ayant servi aux déterminations de densités de M. Thorpe ; on s'est servi de la formule de dilatation indiquée par ce savant.

Coefficient d'association. — MM. Ramsay et Shields (1) indiquent pour ce facteur la valeur 1.26 entre 17° et 46°, tandis que, par la méthode des volumes moléculaires, on obtient 1.7 à 20°. En raison de ces résultats contradictoires, de nouvelles mesures d'ascensions capillaires ont été effectuées sur ce corps.

t.	h.	d.	$\gamma(Mv)^{2/3}$.	k.
— 1°2	3.208	0.820	440.8	
21,8	2.904	0.780	395.7	
33,8	2.769	0.794	374.1	1.825
55,6	2.515	0.758	336.7	

$r = 0.01998$, $x = 1.26$

dont la valeur augmente régulièrement, dans les séries homologues, pour chaque groupe CH^2.

Des déterminations d'ascensions capillaires d'hydrocarbures à points d'ébullition élevés (300-400°), nous ont permis d'établir une relation entre cette constante k, propre à chaque liquide, et le point d'ébullition t de celui-ci.

Cette relation est la suivante :

$$k = 2{,}026 + 0{,}00116\,t.$$

Entre —1°,2 et 55°,6 le coefficient d'association de l'acétone est donc 1.26, chiffre identique à celui trouvé par MM. Ramsay et Shields.

Conductibilité des solutions. — La conductibilité des solutions acétoniques a déjà été étudiée par M. Laczinsky, M. Carrara et MM. Dutoit et Aston aux mémoires desquels nous renvoyons.

Acétophénone. — L'acétophénone employée a été purifiée par des cristallisations répétées jusqu'à point de fusion constant (F. 20°,5).

A partir de 400 gr. d'acétophénone du commerce, on a obtenu environ 100 gr. de produit distillant de 200°,9-201° sous la pression de 725 mm.

Densités.

t.	*d* (obs.).	*d* (calc.).
21°6	1.0267	1.0267
23,9	1.0247	1.0247
33,6	1.0163	1.0165
44,2	1.0073	1.0073
55,6	0.9973	0.9972
64,8	0.9890	0.9890
77,1	0.9778	0.9778
91,9	0.9642	0.9642
114,2	0.9434	0.9432

Formule d'interpolation :

$$d_t = 1.0267 - 0._3 8467\,(t - 21.6) - 0._6 596\,(t - 21.6)^2.$$

Coefficient d'association.

t.	*h.*	*d.*	$\gamma(Mv)^{2/3}$.	*k.*
24°5	3.773	1.024	906.5	
74,9	3.293	0.980	794.1	
91,7	3.168	0.964	746.4	2.12
127,2	2.950	0.931	686.5	
175,1	2.569	0.883	587.4	

$r = 0.01998$

t.	*h.*	*d.*	$\gamma(Mv)^{2/3}$.	*k.*
19,5	3.759	1.029	922.1	
77,4	3.225	0.978	785.1	2.17
171,5	2.440	0.886	592.9	

$r = 0.02037$

$x = 0.96\text{-}1.00$, $x' = 1.06\text{-}1.10$ (entre 20 et 175°)

(1) Ramsay et Shields, *Chem. Soc.*, t. 63, p. 1191.

Viscosité.

t.	θ.	*d.*	η.
16°4	508″2	1.0311	0.0201

Constante de l'appareil : 0.0000384

Conductibilité des solutions.

$CAzS.AzH^4 = 76$.

t.	*v.*	*c.*	μ.
25°	30.7	0.114	3.5
»	61.3	0.073	4.5
»	112.7	0.047	5.8
50°	30.7	0.151	4.6
»	61.3	0.097	5.9
»	112.7	0.062	7.7

$CdI^2 = 365.7$.

t.	*v.*	*c.*	μ.
25°	128.0	0.016	2.0
»	256.0	0.008	2.1
50°	128.0	0.015	1.9
»	256.0	0.008	2.1

$HgCl^2 = 271$.

t.	*v.*	*c.*	μ.
25°	32.0	0.007	0.4

Acétonitrile. — Un échantillon (A), provenant de Kahlbaum, a été traité à froid par l'acide chlorhydrique dilué, puis par le carbonate de potasse et desséché par l'anhydride phosphorique. Point d'ébullition constant à 80°,2 sous la pression de 737 mm.

Un autre échantillon (B), provenant également de Kahlbaum, n'a pu être purifié aussi complètement. Point d'ébullition, 79°,9-80°1 sous 732 mm.

Densités.

A.			B.	
t.	*d* (obs.).	*d* (calc.).	*t.*	*d* (obs.).
0°0	0.8036	0.8036	»	»
11,1	0.7919	0.7919	»	»
15,0	0.7877	0.7877	»	»
25,0	0.7770	0.7770	25°0	0.7776
35,15	0.7660	0.7660	33,7	0.7685
45,7	0.7545	0.7544	43,2	0.7578
56,0	0.7429	0.7429	55,7	0.7439
65,5	0.7320	0.7223	64,9	0.7332

Formule d'interpolation : $d_t = 0.8036 - 0._2 105\,t - 0._6 6\,t^2$.

Coefficient d'association.

	t.	h.	d.	$\gamma(Mv)^{2/3}$.	k.
A.	16°1	3.732	0.787	409.2	
	56,1	3.242	0.743	348.7	1.51
	90,8	2.800	0.701	294.6	1.56

$r = 0.02037$

	t.	h.	d.	$\gamma(Mv)^{2/3}$.	k.
B.	20,7	3.665	0.782	401.0	
	55,6	3.240	0.744	348.7	1.50
	89,3	2.812	0.703	297.0	1.53

$r = 0.02037$

x et $x' = 1.58$-1.67 (entre 20 et 90°)

Viscosité.

t.	θ.	d.	η.
16°4	123″97	0.7866	0.00374

Constante de l'appareil : 0.0000384

Conductibilité des solutions.

$AgAzO^3 = 170$.

t.	v.	c.	μ.
25°0	8.0	6.81	54.5
»	16.0	4.44	71.3
»	32.0	2.75	87.9
»	64.0	1.62	103.7
»	128.0	0.93	118.3
»	256.0	0.51	131.5
25°0	69.7	1.62	112.6
»	139.4	0.87	121.5

$s = 0.002$

t.	v.	c.	μ.
25°0	72.1	1.56	112.2
»	144.2	0.89	128.4
»	286.8	0.48	138.3
»	569.6	0.26	147.5
»	1141.4	0.14	159.3
»	∞	»	(160.0)

$LiCl = 42.5$.

t.	v.	c.	μ.
25°0	38.5	0.49	18.8
»	77.0	0.31	23.6
»	153.3	0.20	30.

$s = 0.094$

$AzH^4.CAzS = 76.$

t.	v.	c.	μ.
25°0	11.4	1.75	78.0
»	88.1	1.10	97.2
»	175.5	0.66	116.0
»	350.8	0.39	136.0

$s = 0.003$

25°0	16.0	3.57	57.2
»	31.8	2.29	72.9
»	63.2	1.42	90.1
0°2	16.0	2.81	44.9
»	31.8	1.80	57.3
»	63.2	1.12	70.5

$s = 0.007$

$C^6H^4.OH.CO^2Li = 144.$

.	v.	c.	μ.
25°0	95.1	0.15	13.8
»	190.2	0.08	15.7
»	378.3	0.04	16.7

$s = 0.006$

$NaI = 150.$

t.	v.	c.	μ.
25°0	5.9	11.54	67.8
»	11.7	7.14	83.6

$s = 0.002$

0°5	61.8	1.58	97.9
25,0	61.8	2.03	125.2
»	123.9	1.10	134.6
35°2	61.8	2.22	137.4

$s = 0.003$

25°0	114.9	1.14	130.4
»	229.6	0.64	148.0
»	456.8	0.33	150.9
25°0	133.2	1.03	137.4
»	266.4	0.56	148.9

$C^6H^5.CO^2H = 122.$

t.	v.	c.	μ.
25°0	5.4	0.005	0.26

$s = 0.003$

$HgCl^2 = 271.$

t.	v.	c.	μ.
25°0	23.2	0.31	7.3
»	46.4	0.19	9.0
»	92.6	0.13	11.9

$s = 0.003$

$CdI^2 = 365.7.$

t.	v.	c.	μ.
25°0	48.9	0.69	(33.7)
»	97.7	0.37	(36.4)

$s = 0.006$

0°2	107.8	0.32	34.5
25,0	107.8	0.32	34.6
»	214.7	0.18	37.7
37°2	107.8	0.32	34.3

$s = 0.004$

$Co(AzO^3)^2.6aq = 291.$

t.	v.	c.	μ.
1°0	61.3	0.41	(25.2)
25,0	30.8	0.80	(24.6)
»	61.3	0.46	(28.1)

$s = 0.019$

$Co(AzO^3)^2.2aq = 219.$

t.	v.	c.	μ.
1°2	22.3	0.77	17.2
25,0	11.2	1.73	19.5
»	22.3	0.95	21.2
»	44.4	0.54	24.2
38°3	11.2	1.94	21.8

Propionitrile. — Échantillon provenant de Kahlbaum, purifié par la méthode déjà indiquée pour l'acétonitrile. Point d'ébullition 95°,5-95°-6 sous la pression de 735 mm.

On a identifié ce propionitrile avec celui employé pour les déterminations de densités de M. Thorpe, dont on a utilisé les données.

Coefficient d'association. — Le coefficient d'association du propionitrile a été déterminé par MM. Ramsay et Shields qui l'ont trouvé de 1.71-1.86 entre 17° et 78°, tandis que par la méthode des volumes moléculaires on obtient une valeur beaucoup plus faible (1.2 à 20°).

M. Traube (1) ayant mis en doute les résultats de MM. Ramsay et Shields, de nouvelles déterminations d'ascensions capillaires ont été effectuées.

t.	h.	d.	$\gamma(Mv)^{2/3}$.	k.
13°0	2.847	0.789	520.6	
				1.67
33,7	2.671	0.768	486.0	
				1.74
76,5	2.308	0.722	411.4	

$r = 0.02802$

$x = 1.37\text{-}1.46$ (entre 13 et 76°)

Nos résultats diffèrent d'une manière sensible de ceux de MM. Ramsay et Shields, la différence étant dans le sens indiqué par M. Traube.

Viscosité.

t.	θ.	d.	η.
16°3	149″95	0.7849	0.00452

Constante de l'appareil · 0.0000384

Conductibilité des solutions. — Les conductibilités électriques de divers électrolytes dissous dans le propionitrile ont été déterminées, à 20°, par l'un de nous et Mlle Aston (2).

Nous avons complété cette étude par des observations, effectuées à diverses températures sur une solution d'azotate d'argent.

$AgAzO^3 = 170.$

t.	v.	c.	μ.
0°2	32.0	0.93	29.9
»	63.7	0.59	37.9
25°0	32.0	1.13	34.9
»	63.7	0.72	46.0
37°3	32.0	1.24	39.7
»	63.7	0.79	50.3

$s = 0.002$

Butyronitrile. — La purification d'un premier échantillon de butyronitrile par la méthode indiquée précédemment n'a pas donné de bons résultats; il en a été de même pour un certain nombre d'essais par d'autres méthodes. La décomposition des sels doubles que le butyronitrile forme avec les chlorures métalliques, et particulièrement la décomposition du composé $2C^4H^7Az.SnCl^4$,

(1) Traube, *D. ch. G.*, t. 30, p. 275.

(2) Dutoit et Aston, *loc. cit.*

n'a fourni qu'un nitrile impur, dont on a conservé une portion (A) distillant de 113°,7-114°,1 sous 710 mm.

Un second échantillon (B), provenant de Kahlbaum, a été purifié très complètement par la méthode ordinaire.

Point d'ébullition 115°,4-115°,6 sous la pression de 739 mm.

Densités.

A.		B.		
t.	*d* (obs.).	*t.*	*d* (obs.).	*d* (calc.).
19°65	0.7913	0°0	0.8092	0.8092
34,1	0.7775	12,7	0.7981	0.7977
45,05	0.7678	32,8	0.7794	0.7791
55,6	0.7577	63,65	0.7502	0.7501
64,6	0.7483	76,6	0.7378	0.7377
77,3	0.7361	97,5	0.7175	0.7176

Formule d'interpolation : $d_t = 0.8092 - 0._3909\,t - 0._632\,t^2$.

Coefficient d'association.

t.	*h.*	*d.*	$\gamma(Mv)^{2/3}$.	*k.*
13°0	2.787	0.798	594.6	
34,2	2.617	0.778	556.3	1.89
78,1	2.280	0.736	477.8	
96,4	2.116	0.719	437.0	

$r = 0.02802$

$x = 1.19$, $x' = 1.22$ (entre 13 et 96°)

Viscosité.

t.	θ.	*d.*	η.
16°4	203″05	0.7942	0.0063

Constante de l'appareil : 0.0000384

Conductibilité des solutions.

$AgAzO^3 = 170.$

t.	*v.*	*c.*	μ.
0°1	75.6	0.229	20.3
»	150.4	0.146	25.7
25°0	75.6	0.286	25.4
»	150.4	0.182	32.1
36°8	150.4	0.197	34.8

$s = 0.0012$

NaI = 150.

t.	*v*.	*c*.	μ.
0°6	127.8	0.305	45.8
25,0	127.8	0.415	62.3
»	254.3	0.208	(62.2)
35°2	254.3	0.236	70.5

A propos des expériences qui viennent d'être relatées, nous nous permettons de présenter quelques considérations et remarques générales.

I. — C'est à tort que l'on considère souvent les solutions aqueuses comme celles conduisant le mieux. Les expériences de M. Carrara sur la conductibilité de l'iodure de triéthylsulfine dans l'acétone et dans quelques alcools, et nos expériences sur les nitriles montrent que, pour divers électrolytes, les valeurs de la conductibilité moléculaire à une dilution infinie sont plus fortes dans l'acétonitrile, l'acétone et même l'alcool méthylique que dans l'eau. Ces valeurs sont particulièrement élevées dans l'acétonitrile; ce sont, à notre connaissance, les plus fortes qu'on ait observées jusqu'ici, fait qui (comme nous le montrerons plus loin) est parfaitement en rapport avec le haut degré de polymérisation de l'acétonitrile et son faible coefficient de viscosité.

Il y a lieu de distinguer entre les électrolytes suivant la manière dont ils se comportent dans les nitriles. La conductibilité d'un certain nombre d'électrolytes binaires tels que l'iodure de sodium, l'azotate d'argent, le sulfocyanure d'ammonium, le chlorure de lithium, présente de grandes analogies dans ces dissolvants et dans l'eau; elle augmente avec la dilution pour tendre vers une limite et suit, d'une manière approchée, la loi de dilution d'Ostwald.

Voici, par exemple, les valeurs de la constante d'affinité k qu'on obtient pour l'azotate d'argent dans l'acétonitrile :

A.			B.		
v.	μ.	100*k*.	*v*.	μ	100*k*.
8.0	54.5	2.2	»	»	»
16.0	71.3	2.2	72.1	112.2	2.3
32.0	87.9	2.1	144.2	126.4	2.1
64.0	103.7	1.9	287.0	138.3	1.9
128.0	118.3	1.6	570.0	147.5	1.9
256.0	131.5	1.5	1141.0	159.3	»

$\mu_\infty = 160$

Pour ces mêmes électrolytes binaires, les valeurs de μ_∞ sont du même ordre de grandeur et semblent suivre la loi de sommation de Kohlrausch. Enfin les coefficients de température de la conductibilité sont normaux, c'est-à-dire du même ordre pour les différents électrolytes dans un même dissolvant.

Voici quelques-uns de ces coefficients dans l'acétonitrile et le butyronitrile.

DISSOLVANTS.	ÉLECTROLYTE.	v.	$\frac{d\mu}{dt}$.	
Acétonitrile..........	$CAzS.AzH^4$	16.0	0.011	entre 0 et 25°.
—	—	63.2	0.011	id.
—	NaI	61.8	0.011	entre 0 et 25°.
—	—	61.8	0.010	entre 25 et 35°.
Butyronitrile.........	$Ag.AzO^3$	75.6	0.010	entre 0 et 25°.
—	—	150.4	0.010	id.
—	—	150.4	0.008	entre 25 et 37°.

Les remarques que nous venons de faire pour les solutions dans les nitriles, s'appliquent également aux solutions cétoniques dans lesquelles les électrolytes binaires que nous avons mentionnés se comportent d'une manière analogue (1).

Les électrolytes ternaires, qui ont fait l'objet de nos expériences, ont tous présenté une conductibilité très faible; elle ne dépasse pas, aux plus grandes dilutions qu'on peut atteindre expérimentalement, le quart de la valeur fournie par les électrolytes binaires. L'iodure de cadmium se comporte d'une manière particulièrement anormale; sa conductibilité moléculaire ne varie ni avec la dilution ni avec la température, et cela aussi bien dans l'acétonitrile qu'en solution cétonique. Il s'agit peut-être, dans ce cas, d'une combinaison existant dans la solution, de l'iodure de cadmium avec le dissolvant.

Mentionnons enfin que dans les nitriles, comme dans tous les dissolvants organiques, la conductibilité des acides organiques est excessivement faible (2).

II. — On s'est souvent demandé si la théorie d'Arrhénius de la dissociation en ions peut aussi expliquer la conductibilité des solutions organiques. Les recherches de M. Völlmer (3), de

(1) Voix à ce sujet : Dutoit et Aston, *Comptes rendus*, *loc. cit.*

(2) Seuls les acides chloracétique di- et trichloracétique sont notablement dissociés.

(3) Völlmer, *Thèse*, Halle. 1892.

M. Schlamp (1) et de M. Carrara, sur quelques alcools et l'acétone, semblent établir que, dans ces dissolvants, les électrolytes ne sont pas dissociés, puisqu'ils donnent par ébullioscopie des poids moléculaires normaux.

On peut objecter à cela que les solutions aqueuses sont déjà presque totalement dissociées aux concentrations relativement fortes auxquelles l'ébullioscopie permet d'opérer, tandis que les solutions organiques ne le sont que très faiblement. A la concentration de 2.5 0/0 par exemple, le degré de dissociation $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ de l'iodure de sodium est de 0.9 dans l'eau, tandis qu'il serait de 0.3 seulement dans l'acétonitrile.

Lorsqu'on a pu effectuer des déterminations cryoscopiques ou ébullioscopiques en solution très diluée, les poids moléculaires ont été, conformément à la théorie, généralement trouvés trop petits. Cela résulte en particulier des déterminations cryoscopiques de M. Zanninovich-Tessarin (2) dans l'acide formique, et des déterminations ébullioscopiques de M. Salvatori (3) sur quelques chlorures métalliques dans l'alcool méthylique.

Par ébullioscopie, nous avons trouvé que les sels suivants : $CAzS.AzH^4$, $HgCl^2$, NaI, LiCl, CdI^2, dissous dans l'acétone, possèdent des poids moléculaires normaux. Ces expériences, qui seront mentionnées ailleurs, ne sont pas réellement en contradiction avec la théorie de la dissociation électrolytique.

III. — Il résulte des observations que nous possédons actuellement que l'eau et les premiers termes de la série des alcools, des acides gras, des cétones et des nitriles, tous corps polymérisés, sont également les seuls liquides capables de donner, avec les électrolytes, des solutions fortement conductrices (4). En effet, la conductibilité dans les liquides normaux, tels que les éthers, les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés ou sulfurés, a toujours été trouvée excessivement faible, si ce n'est tout à fait négligeable.

On est donc fondé à attribuer à la polymérisation du dissolvant un rôle principal dans la conductibilité électrolytique, sans méconnaître que cette dernière dépend d'autres facteurs, et, en première

(1) SCHLAMP, *Zeit. phys. Ch.*, t. 14, p, 272.

(2) ZANNINOVICH-TESSARIN, *Zeit. phys. Ch.*, t. 19.

(3) SALVATORI, *Gazz. chim. ital.*, t. 26, p. 237.

(4) Nous ne mentionnons pas la pyridine et la pipéridine, liquides qui d'après l'ensemble de leurs propriétés sont polymérisés, mais dont on n'a pas encore étudié la conductibilité des solutions. L'un de nous s'occupe actuellement de déterminer la conductibilité de divers électrolytes dans ces dissolvants.

ligne, du coefficient de viscosité. D'après les théories modernes, la vitesse de migration des ions est une des causes de la conductibilité électrique; elle est d'autant plus forte que la résistance du milieu est plus faible. L'influence de la viscosité du dissolvant a été mise en évidence par divers auteurs, spécialement par M. Ostwald ; aux exemples donnés par ce savant, on peut ajouter le cas, particulièrement net, de la glycérine. La viscosité de ce liquide varie entre 0° et 20° dans le rapport considérable de 7 à 10; la conductibilité des sels qui y sont dissous varie, dans le même intervalle de température, de 1 à 6.

Conductibilité de $AlCl^3$ dans la glycérine.

		Conductibilité $c \times 10^{-8}$ (2).	
t.	Coefficient de viscosité (1).	Concentration 0.038 0/0.	Concentration 1.41 0/0.
0°0	50.0	0.0123	3.5
21.4	7.3	0.0729	20.2

Ce fait peut être généralisé : on constate, en effet, que lorsque le coefficient de température de la viscosité est faible, celui de la conductibilité électrolytique l'est aussi, et viceversa.

On se rend aisément compte de la relation qui existe entre le degré de polymérisation et le coefficient de viscosité d'un liquide d'une part, et les conductibilités électrolytiques de ses solutions de l'autre par le tableau suivant, dans lequel nous avons consigné les corps dont on connaît ces constantes.

Les dissolvants sont rangés par valeurs décroissantes de leur coefficient de viscosité (3); en regard de chacun d'eux sont inscrits leurs coefficients d'association (4) et les conductibilités moléculaires à une dilution infinie, soit μ_∞, de divers électrolytes.

Sauf mention spéciale, les conductibilités indiquées dans ce tableau sont prises à 25°; elles ne concernent que des électrolytes binaires qui suivent seuls, comme nous l'avons exposé précédemment, les mêmes lois dans les dissolvants organiques et dans l'eau. Nous avons éliminé de ce tableau l'acide chlorhydrique dont le poids moléculaire, en solution organique, est fréquemment double et qui présente, de ce fait, des anomalies de conductibilité.

Dans un certain nombre de cas, les valeurs de μ_∞ ont dû être

(1) Schöttner, *Wien. Ber.*, 1878.

(2) Cattaneo, *Lincei* (5), t. 2, p. 112.

(3) Les coefficients de viscosité sont rapportés à 25°, ils ont été généralement empruntés au mémoire de MM. Thorpe et Rodger (*Phil. Trans.*, 1894).

(4) Valeurs de MM. Ramsay et Schield, Ramsay et Aston, rapportées à 25°.

η.	x.	DISSOLVANT.	NaI.	AgAzO³.	IS(C²H⁵)³.	KI.	KAzO³.	KCl.	CAzS.AzH⁴.
0.0031	1.30	Acétone	140 [2]	»	167 [7]	154 [2]	»	»	»
0.0033	1.60	Acétonitrile	160	160	»	»	»	»	180
0.0040	1.40	Propionitrile	(80) [6] à 20°	»	»	»	»	»	(85) [6]
0.0041	1.15	Méthyléthylcétone	»	»	»	»	»	»	(25) [6] à 20°
0.0044	1.10	Méthylpropylcétone	»	»	»	»	»	»	(15) [6] à 20°
0.0055	3.40	Alcool méthylique	90 [1]	»	134 [7]	115 [5]	»	»	»
0.0056	1.25	Butyronitrile	63	42	»	»	»	»	»
0.0068	1.80	Acide nitrique	»	»	»	»	94 [10] à 0°	»	»
0.0089	3.60	Eau	121.4 [2]	121 [4]	108 [7]	145 [5]	133 [11]	141	»
0.0100	2.70	Alcool éthylique	38 [3] à 18°	36 [3] à 18°	54 [7]	46 [3]	»	»	»
0.0130	1.90	Alcool allylique	»	»	32 [7]	»	»	»	»
0.0162	3.70	Acide formique	»	»	»	»	»	60 [9]	»
0.0180	1.05	Acétophénone	»	»	»	»	»	»	7
0.0200	2.30	Alcool propylique	»	»	26 [7]	»		»	»
0.0210	2.90	Alcool isopropylique	»	»	22 [7]	»	»	»	»
0.0340	1.90	Alcool isobutylique	19 [12]	»	3 [7]	»	»	»	»
0.0430	2.00	Alcool amylique	»	»	2 [7]	»	»	»	»
5.7400	1.80	Glycérine	»	»	»	1.8 [8]	»	»	»

1. Carrara, *Gazz. chim. ital.*, 1896.
2. Carrara, *ibid.*, t. 27, p. 212.
3. Völlmer, *loc. cit.*
4. Kohlrausch,
5. Zélinsky et Krapiwin, *Zeit. phys. Ch.*, t. 21.
6. Dutoit et Aston, *Comptes rendus*, 1897.
7. Carrara, *Lincei* (5), p. 383.
8. Cattaneo, *Lincei* (5), t. 2, p. 112.
9. Zanninovich-Tessarin, *loc. cit.*
10. D'après Bouty, *Comptes rendus*, t. 106, p. 595.
11. Ostwald, *Lehrbuch*, t. 2.
12. Schlamp, *loc. cit.*

interpolées ou extrapolées : l'erreur provenant de ce fait ne doit pas dépasser les erreurs d'expérience, ainsi qu'on peut s'en convaincre en comparant les résultats de divers expérimentateurs pour une même solution.

Il est aisé de remarquer que, pour chaque électrolyte, les valeurs de μ_∞ dans les différents dissolvants sont généralement rangées dans un ordre décroissant, à l'inverse des valeurs du coefficient de viscosité.

Parmi les dissolvants qui font exception, les uns (eau, alcool méthylique, acide nitrique) devraient être avancés dans la série ; ils sont caractérisés par un haut degré de polymérisation.

Les autres (méthyléthylcétone, méthylpropylcétone), qui occupent au contraire une place trop avancée, sont caractérisés par un très faible coefficient d'association.

Nous n'avons pas cru devoir soumettre ces résultats à des calculs. La précision avec laquelle on détermine actuellement les coefficients d'association ne comporte pas l'établissement d'une relation numérique, et, du reste, le rapport $\frac{\mu_\infty}{\mu'_\infty}$ des conductibilités de deux électrolytes n'est pas exactement constant dans les divers dissolvants.

Cependant, on voit qu'il ressort d'une manière générale de ce tableau, et des considérations que nous avons développées, que : *les valeurs de μ_∞ fournies par un même électrolyte dissous dans divers dissolvants sont en fonction directe du degré de polymérisation et en fonction inverse du coefficient de viscosité de ces dissolvants.*

Cette interprétation rend compte d'un fait expérimental que nous avons mis en évidence dans ce mémoire à savoir que « la conductibilité des électrolytes dissous dans un dissolvant non polymérisé est nulle » ; elle permet également de prévoir l'ordre de grandeur de la conductibilité électrolytique dans un dissolvant quelconque, résultat qui n'avait pas encore été obtenu jusqu'ici.

(Travail fait au laboratoire de M. Guye, à l'Université de Genève.)

N° 79. — Sur la vitesse des réactions limitées; par M. P. Th. MULLER.

Une réaction chimique est limitée quand elle s'arrête avant que la totalité de la substance, théoriquement transformable, ait subi la modification indiquée par l'équation chimique.

Si la transformation ne porte que sur une seule substance, la réaction est dite du *premier ordre* ou monomoléculaire; telle est, par exemple, la transformation de l'acide γ-oxybutyrique en sa lactone, étudiée par M. Paul Henry (1); les transformations réciproques des deux hexachlorocétopentènes isomères, étudiées par M. Küster (2). Quand le concours de deux corps est nécessaire, la réaction est du *second ordre* ou bimoléculaire; les éthérifications des acides organiques et la saponification des éthers composés par l'eau nous en offrent de nombreux exemples.

On considère d'habitude, avec Guldberg et Waage, la vitesse des réactions limitées comme égale à la somme algébrique des vitesses des deux réactions opposées qui semblent se neutraliser mutuellement. Appelons A le nombre de molécules du corps 1 qui existent au début de la réaction, x la quantité transformée au temps θ; x représente aussi le nombre de mol. du corps 2 formées au temps θ; nous aurons pour la valeur de la vitesse :

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(A - x) - k_2 x,$$

(k_1 et k_2 sont des constantes à une température donnée) (3).

Cette expression, qui est du premier degré, peut s'écrire identiquement

$$\frac{dx}{d\theta} = (k_1 + k_2)(a - x),$$

c'est-à-dire la vitesse de la réaction limitée est égale à celle d'une réaction non limitée du premier ordre, à la condition de prendre pour masse active initiale la *limite* a de substance transformable. On voit, en effet, que quand x a atteint la chaleur a, la vitesse est nulle, la réaction s'arrête.

Ecrivons de même l'équation générale du second ordre (4) :

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(A - x)(B - x) - k_2(C + x)(D + x),$$

A et B désignant le nombre de molécules primitives des corps 1 et 2 (par exemple, acide et alcool), C et D, le nombre de molécules primitives des corps 3 et 4 (par exemple eau et éther); k_1 et

(1) *Zeit. phys. Ch.*, t. **10**, p. 116; 1892.
(2) *Ibid.*, t. **18**, p. 170; 1895.
(3) Voir Ostwald, *Allgem. Chem.*, 2e édit., t. **2**, p. 251 et 253.
(4) Ostwald, *ibid.*, p. 255.

k_2 sont des constantes qui, pour une température fixe, ne dépendent que de la nature des corps en présence.

Le second nombre, étant du second degré, admet deux racines a et b, et l'on a identiquement :

$$\frac{dx}{d\theta} = (k_1 - k_2)(a - x)(b - x). \tag{1}$$

L'une des racines a est la *limite chimique* de la réaction ; quand x a atteint cette valeur, la réaction s'arrête ; b est la racine algébrique, positive ou négative, quand b est positif, sa valeur dépasse nécessairement celle de a.

L'équation (1) n'a pas encore reçu de nombreuses vérifications ; nous mentionnerons un exemple tiré des expériences de M. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (1), calculé par Guldberg et Waage (2), ainsi que les deux expériences récentes de M. Knoblauch (3).

En appliquant à ces mêmes exemples la loi énoncée plus haut pour les réactions du premier ordre, c'est-à-dire en considérant la limite a comme la masse active au début de la réaction, j'ai constaté que l'équation simple :

$$\frac{dx}{d\theta} = \lambda(a - x) \tag{2}$$

où λ est une constante, représente tout aussi bien la marche de la réaction que l'équation (1).

EXEMPLE I. — *Ethérification d'acide acétique et d'alcool, en quantités équivalentes, à la température ordinaire* (4).

Dans ce cas, la formule (1) devient

$$\frac{dx}{d\theta} = k\left(\frac{2}{3} - x\right)(2 - x)$$

et la formule (2)

$$\frac{dx}{d\theta} = \lambda\left(\frac{2}{3} - x\right).$$

En intégrant et prenant $x = o$ pour $\theta = o$, on obtient, avec les logarithmes ordinaires, les valeurs suivantes pour k et λ :

$$k = \frac{1}{\theta}\log\frac{2 - x}{2 - 3x} \qquad \text{et} \qquad \lambda = \frac{1}{\theta}\log\frac{2}{2 - x}.$$

(1) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 66, p 94 ; 1862.
(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 19, p. 83 ; 1879.
(3) *Zeit. phys. Ch.*, 1897, t. 22, p. 274 et 276 ; *Bull. Soc. chim.*, t. 18, p. 818.
(4) BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES, *loc. cit.*

d'où le tableau suivant :

θ.	x.	Formule (1) k.	Formule (2) λ.
64 jours	0,250	0,00228	0,00319
103 —	0,345	0,00227	0,00307
137 —	0,421	0,00242	0,00316
167 —	0,474	0,00252	0,00323
190 —	0,496	0,00246	0,00311
∞ —	0,666	»	»
Moyenne		0,00239	0,00315
Ecart maximum d'avec la moyenne		+5.4 0/0	±2.5 0/0

Nous avons omis les trois premiers termes qui semblent affectés tout particulièrement par les variations de la température et du milieu.

Exemple II. — *Expérience d'éthérification de Knoblauch* (1).

L'opération a été faite en présence d'acide chlorhydrique à la température de 25°. Les concentrations initiales étaient les suivantes, exprimées en mol.-gr. par litre : A (acide) = 1, B (alcool) = 12,756, C (eau) = 12,756, D (éther) = 0. Avec ces données, et le rapport expérimental $\frac{k_2}{k} = 0{,}356$ on calcule pour la vitesse l'expression :

$$\frac{dx}{d\theta} = (k_1 - k_2)(0{,}715 - x)(27{,}715 - x),$$

$$a = 0{,}715, \qquad b = 27{,}715.$$

L'équation (1) intégrée donne :

$$(3) \qquad (k_1 - k_2)(b - a)\mathrm{M} = \frac{1}{\theta} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)},$$

(M = 0,434, module des logarithmes naturels).

Connaissant le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ et la série des valeurs (constantes) $k_1 - k_2$, M. Knoblauch a calculé pour k_2 des nombres oscillant de 0,96 à $1{,}04 \times 10^{-4}$, en moyenne $1{,}01 \times 10^{-4}$, avec un écart maximum de la moyenne de —4,95 0/0.

(1) Knoblauch, *loc. cit.*

Voici les valeurs obtenues par la formule simple (2)

$$\lambda = \frac{1}{\theta} \log \frac{0,715}{0,715 - x}.$$

θ.		$x \times 16,35$.	λ.
44 minutes	....	2,17	0,00203
53 —	....	2,66	0,00212
62 —	....	3,02	0,00209
70 —	....	3,48	0,00219
108 —	....	4,87	0,00217
117 —	....	5,11	0,00213
124 —	....	5,36	0,00215
148 —	....	6,08	0,00215
155 —	....	6,27	0,00215
313 —	....	9,22	0,00216
322 —	....	9,29	0,00214
374 —	....	9,78	0,00210
384 —	....	9,87	0,00210
433 —	....	10,25	0,00210
442 —	....	10,28	0,00208
∞ —	....	11,69	»
Moyenne	....		0,00212
Ecart maximum	....		—4.24 %

Exemple III. — *Expérience de saponification.*

M. Knoblauch employa les concentrations suivantes : A = 0, B = 12,215, C = 12,215, D = 1. On avait ici $\frac{k_2}{k_1} = 0,375$. Avec ces nombres on trouve, comme expression de la vitesse :

$$\frac{dx}{d\theta} = -(k_1 - k_2)(0,264 - x)(-27,728 - x),$$

$$a = 0,264, \qquad b = -27,728.$$

Les valeurs k_2 oscillent de 0,96 à $1,03 \times 10^{-4}$, leur moyenne est $0,99 \times 10^{-4}$, l'écart maximum + 4,04 0/0.

Avec la formule (2) on trouve directement $\lambda = \frac{1}{\theta} \log \frac{0,264}{0,264 - x}$.

θ.		$x \times 16,35$.	λ.
78 minutes	....	1,27	0,00194
86 —	....	1,41	0,00200
94 —	....	1,52	0,00200
131 —	....	1,98	0,00196

θ.			$x \times 16,35$.	λ.
138	—	....	2,04	0,00201
162	—	....	2,24	0,00196
169	—	....	2,31	0,00197
342	—	....	3,34	0,00188
348	—	....	3,42	0,00196
405	—	....	3,64	0,00198
415	—	....	3,67	0,00198
458	—	....	3,73	0,00189
464	—	....	3,80	0,00198
∞	—	....	4,32	»
Moyenne				0,00196
Ecart maximum				—4.08 %

Cette constance de λ ne doit pas nous surprendre ; pour en déceler la raison, nous avons calculé à dessein les valeurs *a* et *b* de l'expression (1) de la vitesse des expériences de M. Knoblauch. On voit que la racine algébrique *b* est beaucoup plus grande que la limite chimique *a* qui est le maximum de x ; les variations du second facteur $b-x$ sont donc très faibles et, *pratiquement*, les deux réactions limitées de Knoblauch sont du premier ordre.

Il est, du reste, facile de connaître l'écart des constantes des équations (1) et (2). L'équation (3) peut s'écrire, en effet :

$$\frac{1}{\theta}\log\frac{a}{a-x}+\frac{1}{\theta}\log\frac{b-x}{b}=(k_1-k_2)(b-a)\mathrm{M},$$

c'est-à-dire :

$$\lambda=(k_1-k_2)(b-a)\mathrm{M}+\frac{1}{\theta}\log\frac{b}{b-x}.$$

A cause de la grande valeur de *b*, le terme $\frac{1}{\theta}\log\frac{b}{b-x}$ est très petit ; la constance de l'autre terme entraîne donc pratiquement celle de λ, et *réciproquement* si la réaction est régie par l'égalité (2), la constance de λ a pour conséquence celle de k_1-k_2.

Pour décider définitivement entre les expressions (1) ou (2) des vitesses des réactions limitées du second ordre, nous nous proposons d'effectuer de nouvelles expériences, choisies de telle façon que la racine algébrique *b* soit au plus deux ou trois fois plus grande que la limite chimique *a*.

Ces remarques s'appliquent *a fortiori* à la réaction de la saponi-

fication où le rapport $\frac{b}{a} = \frac{-27,728}{0,264}$ est, en valeur absolue, supérieur au rapport correspondant de l'éthérification $\left(\frac{b}{a} = \frac{27,715}{0,715}\right)$.

Si on emploie la formule (2) on observe que les valeurs de λ, qui représentent la vitesse, sont assez différentes : 0,00212 pour l'éthérification et 0,00196 pour la saponification. Ainsi, malgré l'addition d'acide chlorhydrique, malgré la similitude des milieux, rendue aussi parfaite que possible, il semble que la marche de l'éthérification soit plus rapide que celle du processus inverse.

Ajoutons enfin que, d'une manière générale, il ne paraît pas possible de représenter tous les cas de l'éthérification par les formules (1) ou (2). Quand on fait réagir des quantités *équivalentes* d'acides et d'alcools, l'acide joue un rôle prépondérant (1), et c'est l'hyperbole équilatère proposée par M. Berthelot (2) qui décrit le plus fidèlement la vitesse du phénomène.

(Institut chimique de l'Université de Nancy.)

N° 80. — Sur l'absorption de l'oxyde nitrique par les sels ferreux ; par M. V. THOMAS.

Dans une note précédente, j'ai montré que tous les sels ferreux en solution quelconque absorbaient l'oxyde nitrique, mais que cette absorption était plus ou moins grande suivant le solvant employé. Je montrerai ici en rapportant de nombreuses expériences, que cette absorption n'est pas proportionnelle au poids de fer au minimum contenu dans la solution, mais qu'*elle est fonction du genre du sel.*

Absorption du bioxyde d'azote par le bromure ferreux.

Solvant employé : eau. — Les absorptions ont été déterminées en poids et en volumes.

Absorption en poids. — Un certain poids de bromure était dissous dans une quantité d'eau bouillie, variable suivant l'expérience. On ajoutait, à la solution, de la limaille de fer qui, par une ébullition prolongée, ramenait au minimum les traces de persel ayant pu prendre naissance pendant la dissolution. Cette dissolution s'effectuait dans une fiole à fond plat. Dans cette fiole, un tube, plongeant dans le liquide, servait à conduire un courant de gaz inerte (CO^2

(1) Ostwald, *loc. cit.*, p. 258.
(2) Berthelot, *loc. cit.*, p. 113.

ou de préférence H); un autre tube, servant de dégagement, était étiré à la lampe et pénétrait dans le tube latéral d'un laveur à boule. Ce laveur était soigneusement taré. On le remplissait avec la solution ferreuse en évitant complètement l'accès de l'air. A cet effet, l'orifice inférieur du tube amenant le gaz dans la fiole à fond plat était amené au-dessus du niveau du liquide, tandis que l'autre tube était plongé dans la solution. Après avoir chassé complètement l'air de l'appareil, on faisait passer lentement le bioxyde d'azote. Celui-ci était en partie absorbé tandis que l'excès, entraînant un peu de vapeur d'eau, traversait des tubes en U remplis de ponce sulfurique et préalablement tarés.

On pouvait ainsi déduire facilement la quantité de gaz absorbé.

On recueillait ensuite le contenu du laveur et, sur une portion connue de la solution, on dosait le fer à l'état d'oxyde, ce que donnait aisément la concentration de la liqueur.

Expériences au-dessous de 10° (température 6°).

I.	Poids de fer dissous	0,3795
	Concentration de la liqueur	0.75 %
	Absorption	0,1360
II.	Poids de fer dissous	0,4970
	Concentration de la liqueur	0.6 %
	Absorption	0,1740

Expériences au-dessus de 10° (température 10-12°).

I.	Poids de fer dissous	1,4846
	Concentration de la liqueur	2.5 %
	Absorption	0,4045
II.	Poids de fer dissous	0,6230
	Concentration de la liqueur	1.25 %
	Absorption	0,1665

Si nous calculons la teneur pour 100 de fer en AzO, nous trouvons :

	I.	II.
Au-dessous de 10°	35.1	35.0
Au-dessus de 10°	27.2	26.6

Absorption en volumes. — Le mode opératoire a été décrit dans une note précédente. Voici les résultats d'expériences :

		Fer pour 100^{cc}.		AzO.	
I.	2^{cc} d'une sol. contenant	5^{gr},978	ont absorbé	30^{cc}	à 6°
II.	9,1 —	5,978	—	97	10

			Fer pour 100^cc.		AzO.	
III.	2,8	—	5,978 gr	—	53	-5
IV.	2,8	—	5,978	—	45	6
V.	3,5	—	5,978	—	38,5	11
VI.	3,7	—	5,978	—	47	8
VII.	2,3	—	5,978	—	25	8
VIII.	4,1	—	5,978	—	65	2
IX.	3,5	—	5,978	—	38,9	8
X.	2,9	—	5,978	—	29,9	10
XI.	3	—	5,978	—	29,5	10
XII.	2	—	5,978	—	36,5	0
XIII.	1,5	—	59,978	—	25,4	4
XIV.	3,5	—	59,978	—	22,7	20,5
XV.	3,5	—	59,978	—	50,7	4
XVI.	2,5	—	59,978	—	41	7

Si l'on cherche les différentes teneurs en AzO pour 100 de fer, on trouve comme moyennes :

Entre -5 et 0°.................. ...	41.73 %
Entre 0 et 7°..................... ..	35.87
Entre 8 et 11°......................	24.90
A 20°,5............................	15.43

De ces nombreuses déterminations on peut déduire que le bromure ferreux ne suit pas exactement la loi de M. Gay; en particulier, tandis qu'avec le chlorure ferreux la teneur en bioxyde d'azote est de 34,78 à 12° pour 100 de fer, il faut pour observer avec le bromure une même absorption opérer à une température comprise entre 0 et 7° environ. Tandis que vers 20° le chlorure absorbe une quantité de gaz correspondant à 26 0/0 du poids du fer, le bromure absorbe seulement 15 0/0 de bioxyde d'azote.

En opérant en solution alcoolique, les résultats auxquels on arrive sont tout à fait comparables.

Solvant employé : alcool absolu. — Les absorptions ont été déterminées en volume :

			Fer pour 100^cc.		AzO.		
I.	11,2 cc	d'une sol. contenant	0,789 gr	ont absorbé	21^cc	à	17°
II.	16,5	—	0,789	—	28		18
III.	11,3	—	0,789	—	24,5		13
IV.	8	—	3,110	—	52		16
V.	4,8	—	3,110	—	47		12
VI.	8	—	3,110	—	54		15
VII.	5	—	3,110	—	44		14

Ces nombres correspondent aux teneurs suivantes en AzO :

I.	A 17°	28.33
II.	A 18°	25.59
III.	A 13°	35.52
IV.	A 16°	28.02
V.	A 12°	42.24
VI.	A 15°	29.06
VII.	A 11°	37.94

Les mêmes expériences faites avec le chlorure donnent vers 17° un nombre supérieur à 50 0/0 de gaz (pour 100 de fer).

On peut donc en conclure que l'absorption est moindre avec le bromure qu'avec le chlorure. L'étude de l'iodure conduit à des résultats tout à fait analogues.

Absorption du bioxyde d'azote par l'iodure ferreux. — Les absorptions ont été déterminées en volumes.

Solvant employé : eau.

			Fer pour 100°°.		AzO.	
I.	12,2 cc d'une sol.	contenant	3,171 gr	ont absorbé	58°°	à 16°
II.	9,6	—	3,171	—	45	13
III.	8,5	—	2,926	—	36	-3
IV.	5,8	—	2,926	—	19	18
V.	8,3	—	2,926	—	37	13

Les teneurs d'oxyde nitrique pour 100 de fer sont :

I.	A 16°	18.29
II.	A 13°	19.28
III.	A -3°	20.62
IV.	A 18°	17.41
V.	A 13°	20.43

Il est à remarquer ici que la température influe peu sur l'absorption gazeuse.

Solvant employé : alcool.

			Fer pour 100°°.		AzO.	
I.	8°° d'une sol.	contenant	1,925 gr	ont absorbé	23°°	à 15°
II.	9,1	—	1,925	—	26	21
III.	9	—	1,925	—	27	12

d'où les teneurs en AzO 0/0 de fer :

I.	A 15°	20.00
II.	A 21°	19.95
III.	A 12°	20.89

Même remarque que précédemment.

Dans une prochaine note je développerai quelques conclusions qui résultent de ces différentes expériences.

N° 81. — Action de la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents ; par M. Gabriel BERTRAND.

J'ai montré que la sorbite pouvait être facilement transformée en sorbose sous l'influence d'une bactérie particulière désignée à cause de cela, sous le nom de bactérie du sorbose (1). Depuis, MM. Vincent et Delachanal ont, à l'aide de la même bactérie, obtenu du lévulose avec la mannite (2).

Comme il est facile de le remarquer, ces deux transformations sont absolument comparables ; elles correspondent à la production d'un cétose par oxydation d'un groupement alcoolique secondaire du corps primitif et la même formule de réaction suffit à les représenter :

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ (CH.OH)^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ (CH.OH)^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + H^2O$$

la sorbite et la mannite, d'une part, le sorbose et le lévulose, d'une autre, ne différant que par leur structure stéréochimique.

Cette remarque m'a engagé à faire réagir la bactérie du sorbose sur d'autres alcools plurivalents, pour voir s'il n'y aurait pas là une méthode générale, permettant d'obtenir de nouveaux sucres à fonction cétonique. Ce sont les résultats généraux de cette étude que je résumerai ici, me réservant de donner les détails à l'occasion de chacune des matières sucrées que j'ai pu obtenir.

Les alcools plurivalents que j'ai essayés se divisent en deux groupes. Les uns, c'est-à-dire le glycol, la xylite et la dulcite, sont impropres au développement de la bactérie du sorbose ; ils résistent à son action oxydante et on peut les retrouver dans des cultures très anciennes. Les autres, au contraire, surtout la glycérine, la sorbite et la mannite, dont le coefficient de carbone est un multiple de trois, contribuent d'une manière très efficace à la végétation du microbe ; en même temps ils perdent deux atomes d'hydrogène et sont transformés en sucres réducteurs. Ce sont, avec les trois déjà nommés, l'érythrite, l'arabite, la volémite et la perséite.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 15, p. 627 ; 1896.
(2) *Comptes rendus*, t. 125, p. 716 ; 1897.

Ce qu'il y a de particulièrement intéressant dans cette inégale résistance des alcools plurivalents à l'action de la bactérie du sorbose, c'est qu'il existe une relation étroite, d'ordre stéréochimique, entre les deux groupes d'alcools. La comparaison des formules développées montre, en effet, que ce sont seulement les alcools qui renferment un chaînon CH.OH, disposé de telle manière que, d'un même côté de la chaîne, il n'y ait pas un atome d'hydrogène à côté de l'oxhydrile attaquable, qui sont oxydés par la bactérie du sorbose.

Cette règle apparaît nettement en jetant les yeux sur le tableau ci-dessous, dans lequel les chaînons oxydables ont été indiqués par des caractères gras.

Premier groupe.

CH^2OH-CH^2OH .... Glycol.

        H   OH   H
CH^2OH-C — C — C-CH^2OH .... *l*-Xylite.
        OH   H   OH

        H   OH   OH   H
CH^2OH-C — C — C — C-CH^2OH .... *d*-Dulcite.
        OH   H   H   OH

Deuxième groupe.

        H
CH^2OH-**C**-CH^2OH .... Glycérine.
        OH

        H   H
CH^2OH-**C** — C-CH^2OH .... *i*-Erythrite.
        OH   OH

        OH   OH   H
CH^2OH-**C** — C — C — CH^2OH .... *l*-Arabite.
        H   H   OH

        H   H   OH   H
CH^2OH-**C** — C — C — C-CH^2OH .... *d*-Sorbite.
        OH   OH   H   OH

        H   H   OH   OH
CH^2OH-**C** — C — C — C-CH^2OH .... *d*-Mannite.
        OH   OH   H   H

        H   H   OH   OH
CH^2OH-**C** — C — C — C-CHOH (1)-CH^2OH ..... Perséite.
        OH   OH   H   H

Heptite (2) de structure inconnue .... Volémite.

(1) On n'est pas encore fixé sur la forme de ce chaînon.

(2) Le volémulose, obtenu par l'action de la bactérie, correspond bien, d'après la composition de son osazone (point de fus. : 205-207°), à la formule $C^7H^{14}O^7$. On sait que M. Em. Fischer (*D. ch. G.*, t. 28, p. 1973; 1895) était arrivé à une osazone analogue en partant du produit d'oxydation de la volémite par le brome ou l'acide nitrique.

On y voit, il est vrai, que certains alcools possèdent plusieurs chaînons attaquables; mais c'est là une complication peu importante qui n'infirme pas la règle énoncée et dont on peut suivre les conséquences.

L'expérience prouve, en effet, qu'un seul chaînon est oxydé par la bactérie. Dans le cas de la mannite, où il y a deux chaînons symétriques, l'oxydation conduira donc, quelque endroit où elle porte, au même lévulose; avec l'érythrite, au contraire, elle devra fournir deux érythruloses optiquement inverses, etc. Ce sont des points sur lesquels je compte revenir bientôt.

Pour le moment, je me contenterai de faire ressortir combien peut être précise et délicate la fonction chimique de certains microbes et l'intérêt qui s'attache à l'étude méthodique de ceux-ci, même au seul point de vue de la chimie pure.

(Travail du laboratoire de Chimie du Muséum.)

N° 82. — Note sur la formation des cétones grasses aromatiques à l'aide du chlorure d'aluminium; par M. J. BOESEKEN.

Dans le cours de mes recherches sur l'action des amines primaires sur les glyoximeperoxydes (1), j'avais besoin de quantités assez grandes des cétones grasses aromatiques.

La voie ordinaire de leur préparation, c'est-à-dire la condensation des hydrocarbures aromatiques avec les chlorures des acides, à l'aide du chlorure d'aluminium, ne donnant que de faibles rendements, j'ai tâché d'améliorer ceux-ci par quelques changements.

J'ai réussi à obtenir des rendements presque théoriques en prenant soin que le chlorure d'aluminium, fraîchement préparé, *soit toujours en excès*, et que la réaction ne dure pas trop longtemps .M. Verley, dans un travail récemment publié (2), attribue les faibles rendements à une action destructive du chlorure d'aluminium sur les cétones formées, surtout à des températures au-dessus de 0°. S'il en était ainsi, *un excès* de chlorure d'aluminium diminuerait le rendement.

Mes expériences (3) m'ont appris justement le contraire; il n'y a point de résinification avant que le chlorure soit disparu. Quand on prend soin qu'un peu de ce dernier reste inattaqué, le produit de la réaction est presque incolore et les quantités de la cétone pure obtenues varient entre 85 et 97 0/0 du carbure employé.

(1) Voy. *R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 297.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 5 novembre 1897, p. 908.
(3) Voy. *R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 312.

La température peut être celle du point d'ébullition du sulfure de carbone (47°), l'acide chlorhydrique se dégage alors régulièrement et l'emploi du vide comme le propose M. Verley n'est donc pas nécessaire.

Ce savant a certainement obtenu de bons résultats, mais ce n'est pas à cause du refroidissement, mais parce qu'il fut forcé par l'arrangement de son appareil à vide à faire couler le mélange de l'hydrocarbure et du chlorure organique sur le chlorure d'aluminium, *ce dernier étant donc en excès pendant la plus grande partie de la réaction.*

Voici par exemple la formation de la p.-phénéthylméthylcétone

p. $C^2H^5O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^3$

$$C^2H^5O.C\langle\begin{matrix} \overset{H}{C} - \overset{H}{C} \\ \underset{H}{C} - \underset{H}{C} \end{matrix}\rangle C\text{-}CO\text{-}CH^3$$

100 grammes de chlorure d'aluminium furent couverts avec une couche de sulfure de carbone, puis j'y fis couler goutte à goutte un mélange de 50 grammes de phénéthol ($C^2H^5O.C^6H^5$) et 50 grammes de chlorure d'acétyle rectifié.

Le sulfure de carbone s'échauffe jusqu'à l'ébullition, en réglant l'écoulement du mélange on prend soin que la réaction ne devienne pas trop violente (la masse ne se colore pas en rouge et il reste toujours un peu de chlorure d'aluminium inaltéré en employant les quantités données); après avoir ajouté le phénéthol et le chlorure, on attend que l'acide chlorhydrique se soit dégagé, et l'on verse le tout sur de la glace.

La solution de la cétone dans le sulfure de carbone se dépose au fond du matras, on la lave avec une lessive diluée de potasse et on la sèche sur du chlorure de calcium. Le sulfure de carbone fut chassé au bain-marie et le résidu fut fractionné à pression réduite. Le rendement était presque 96 0/0, c'est-à-dire 64gr,3 de p.-phénétylméthylcétone absolument pure (point de f. 39°).

(Travail fait au laboratoire de l'Université de Groningue.)

N° 83. — Sur le camphre et ses dérivés; par M. G. BLANC.

Dans un mémoire précédent (1), nous avons mis en présence les trois formules de constitution qui représentent, d'après leurs auteurs propres, la structure de l'acide camphorique; ce sont : la

(1) Voir le précédent *Bulletin*.

formule de M. Tiemann, celle de M. Bredt et celle de M. Bouveault.

En discutant ces trois formules, nous avons vu que celle de M. Tiemann était en contradiction avec la plupart des faits *récents ou nouveaux* que nous avons exposés, que celle de M. Bredt, quoique plus convenable, ne pouvait expliquer la transformation de l'acide isauloronolique en acide αα diméthylglutarique ainsi que l'inactivité du premier, et qu'enfin celle de M. Bouveault expliquait parfaitement tous les faits acquis jusqu'à présent.

Nous en avons conclu qu'il était légitime de l'admettre de préférence aux deux autres.

La nouvelle formule de constitution :

CH^3 CH^3
C
CH^2 C CH^3 CO^2H
CH^2 $CH\text{-}CO^2H$

fait de l'acide camphorique un acide bibasique, cyclique, de la série succinique.

Les deux carboxyles étant situés dans des conditions différentes (l'un est lié à un carbone secondaire, l'autre à un carbone tertiaire) jouissent chacun des propriétés également très différentes signalées par M. Friedel (1).

Il faut admettre, jusqu'à preuve du contraire, que la forme de la molécule exerce une influence assez considérable sur les propriétés des deux groupes carboxyliques, car l'on n'observe rien de semblable dans la série grasse (2).

Le camphre sera :

CH^3 CH^3
C
CH^2 C CH^3 CO
CH^2 $CH\text{-}CH^2$

et non pas :

CH^3 CH^3
C
CH^2 C CH^3 CH^2
CH^2 CH-CO

(1) Friedel, *Comptes rendus*, t. **113**, p. 825.

(2) Brühl, Untersuchungen über asymetrische bicarbonsaüre (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 337).

car son hydratation normale donne l'acide campholique, qui est un acide faible (1),

CH³ CH³
C
CH² C<CH³ / CO²H
CH² — CH-CH³

Acide campholique.

L'acide isocampholique de M. Guerbet (2) sera par contre

CH³ CH³
C
CH² C<CH³ / CH³
CH² — CH-CO²H

Acide isocampholique.

Il faut, dans ce cas, supposer une transposition moléculaire, très admissible dans l'opération, en somme assez brutale qui leur a donné naissance à tous les deux (L'acide campholique constitue le produit principal).

On aura aussi :

CH³ CH³
C
CH² C<CH³ / CO
|
O
CH² — C<CO²H

Acide camphanique.

→

CH³ CH³
C
CH² C<CH³ / CO
|
CH² — CH-O

Campholactone.

→

CH³ CH³
C
CH² C<CH³ / CO²H
CH = CH

Acide lauronolique.

(1) Ce schéma vérifie la formule donnée par le camphre et n'en découle pas comme on pourrait le croire; il dérive en réalité de la formule *bien démontrée* de l'acide camphorique. On sait en effet que l'oxydation régulière de l'acide campholique donne l'acide camphorique.

(2) Guerbet, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 769.

L'acide isolauronolique étant ;

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ | \qquad\quad \| \\ CH^2 \text{———} C\text{-}CO^2H \end{array}$$

Il s'ensuit que, dans sa préparation par le chlorure d'aluminium, c'est le carboxyle faible de l'acide camphorique qui a disparu à l'état d'oxyde de carbone

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C \lt \begin{array}{l} CH^3 \\ CO \diagdown \end{array} \\ | \qquad\quad | \qquad\qquad O \\ CH^2 \text{———} CH.CO \diagup \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ | \qquad\quad \| \\ CH^2 \text{———} C\text{-}COO.AlCl^2 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ | \qquad\quad \| \\ CH^2 \text{———} C\text{-}COOH \end{array}$$

L'acide $C^{15}H^{20}O^2$ obtenu par M. Bürcker (1) dans l'action du benzène sur l'anhydride camphorique en présence du chlorure d'aluminium est donc :

$$(1) \qquad \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C \lt \begin{array}{l} CH^3 \\ C^6H^5 \end{array} \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \text{———} (CH)\text{-}CO^2H \end{array}$$

et non pas :

$$(2) \qquad \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH\text{-}CH^3 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \text{———} C \lt \begin{array}{l} CO^2H \\ C^6H^5 \end{array} \end{array}$$

La formule (2), en effet, exige un transport d'hydrogène provenant du carbone encadré, ce qui n'a pas lieu pour la formule (1).

(1) Burcker, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 901.

En un mot, l'hydrogène de l'acide chlorhydrique qui se dégage est pris au benzène, ce qui est assez logique. Cet acide phényldihydro-isolauronolique est un acide fort donnant directement des éthers. *Il est précipité intégralement de ses dissolutions salines par l'acide carbonique.* Ce fait éclairera la religion de ceux qui prétendent *qu'aucun acide carboxylique* n'est précipitable par l'acide carbonique.

C'est ce même acide qui, chauffé en tubes scellés avec de l'acide iodhydrique donne du naphtalène (1); autre fait qui éclairera non moins bien la religion de ceux qui prétendent baser des constitutions dans la série du camphre par ce procédé.

Au sujet du déplacement de l'acide phényldihydro-isolauronolique par l'acide carbonique, j'aurais pu faire la même remarque pour l'acide campholique qui se trouve dans les mêmes conditions.

Acide carboxylique, il est déplacé par l'acide carbonique.

Je me suis cru plus autorisé à parler du cas de l'acide $C^{15}H^{20}O^2$ parce qu'ayant fait *directement* la preuve de la présence d'un carboxyle dans l'acide isolauronolique par la formation d'une aldéhyde, il est bien évident que l'acide $C^{15}H^{20}O^2$, obtenu dans des conditions absolument identiques en renferme aussi un. Du reste, la démonstration, de la présence d'un groupe carboxylique dans l'acide campholique a été faite par M. Errera (2). En soumettant l'amide campholique $C^{10}H^{17}AzH^2$ à la réaction d'Hoffmann, M. Errera a obtenu l'isocyanate de campholyle qu'il a ensuite transformé en amine $C^9H^{17}AzH^2$. Cela prouve surabondamment l'existence d'un groupe $COAzH^2$ et par suite celle d'un carboxyle dans l'acide campholique.

J'ai parlé dernièrement (3) de l'acide isolauronique ainsi que des particularités curieuses qui s'y rattachaient. On pourra lui attribuer la constitution suivante :

CH^3 CH^3
C
CH — O — $C\text{-}CH^3$
CH — $C\text{-}CO^2H$

(1) Blanc, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **19**, p.

(2) *Gazz. chim. ital.*, t. **22**, p. 205.

(3) Voir le précédent *Bulletin*.

ou celle-ci :

CH³ CH³ / C / CH — C-CH³ / O / CH — C-CO²H

Ces deux schémas rendent bien compte des faits que nous avons précédemment exposés sur ce singulier acide.

Je me propose d'en faire une vérification directe.

L'acide sulfocamphylique mérite une mention spéciale.

On sait qu'il s'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'anhydride camphorique à la température de 45-50° (1).

Il y a en même temps départ d'oxyde de carbone.

Or, MM. Kœnigs et Hœrlin (2) ont montré que l'acide sulfocamphylique est un acide bibasique et non un éther sulfurique, et que, séché à 108-110°, il possède la constitution :

$$C^8H^{12}<^{CO^2H}_{SO^3H}.$$

Traité par la vapeur d'eau surchauffée à 170-190° il donne l'acide isolauronolique $C^8H^{13}CO^2H$.

Inversement j'ai montré que, traité par l'acide sulfurique concentré, l'acide isolauronolique redonne l'acide sulfocamphylique (3).

Il résulte de tout cela que le groupe SO^3H a pris la place du carboxyle faible de l'acide camphorique.

Or, j'ai remarqué que l'acide sulfocamphylique n'absorbait pas le brome, agissant ainsi comme une combinaison saturée. Ce fait qui m'a fort embarrassé pendant longtemps se trouve expliqué, ainsi que ce qui vient d'être exposé par le schéma :

CH³ CH³ / C / CH — C<CH³ SO³H / CH² — C-CO²H

(1) Walter, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 9, p. 197.

(2) Kœnigs et Hœrlin, *D. ch. G.*, t. 26, p. 814.

(3) Blanc, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 844, et *Comptes rendus*, t. 124, p. 1361. — Il est probable que dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'anhydride camphorique, il se produit d'abord de l'acide isolauronolique qui est transformé ensuite en acide sulfocamphylique.

On peut aisément se rendre compte que l'oxydation doit donner l'acide sulfopimélique (sulfoisopropylsuccinique) donnant lui-même par pyrogénation l'acide térébénique.

On a en effet :

Acide sulfopimélique. Acide térébénique.

On voit en même temps qu'il est illusoire d'espérer retomber sur l'acide camphorique par l'action du cyanure de potassium et hydrolyse consécutive. M. Kachler qui avait tenté cette réaction n'a en effet rien obtenu de net (1).

Il est assez curieux de constater que le départ d'oxyde de carbone, fourni par le carboxyle faible de l'acide camphorique dans la réaction au chlorure d'aluminium et dans la préparation de l'acide sulfocamphylique se produit également par la déshydratation de l'acide campholique.

$= CO + H^2O +$

Acide campholique. Campholène.

(1) Kachler, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 169 et 178.

L'acide campholique étant représenté par le schéma :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C \lt \begin{array}{l} CH^3 \\ CO^2H \end{array} \\
| \qquad\qquad | \\
CH^2 \text{———} CH\text{-}CH^3
\end{array}
$$

Le campholène qui en dérive régulièrement par perte d'une molécule d'eau et d'un groupe CO sera :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\
| \qquad\qquad \| \\
CH^2 \text{———} C\text{-}CH^3
\end{array}
$$

Cette formule rend bien compte : 1° De son inactivité optique; 2° De sa transformation, par oxydation en acide β diméthyllévulique qui, par suite d'une oxydation ultérieure par le brome et la soude est converti en acide αα diméthylsuccinique (1).

On a bien en effet :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\
| \qquad\qquad \| \\
CH^2 \text{———} C\text{-}CH^3
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown CO\text{-}CH^3 \\
| \qquad\qquad \\
CO^2H \qquad\qquad
\end{array}
$$

Campholène. Acide diméthyllévulique β.

$$
\longrightarrow
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown CO^2H \\
| \qquad\qquad \\
CO^2H \qquad\qquad
\end{array}
$$

Acide αα-diméthylsuccinique.

Par suite les acides α et β campholéniques deviennent respectivement :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown (CH)\text{-}CH^3 \\
| \qquad\qquad | \\
CH^2 \text{===} C.CH^2.CO^2H
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\
| \qquad\qquad \| \\
CH^2 \text{———} C.CH^2.CO^2H
\end{array}
$$

Acide α-campholénique. Acide β-campholénique.

(1) F. Tiemann, *D. ch. G.*, t. 30, p. 594.

Ces schémas rendent également compte de l'activité optique de l'acide α campholénique (par le carbone encadré) ainsi que de l'inactivité optique de l'acide β campholénique.

Mais voici que survient une grave objection.

M. Tiemann a montré (1) que l'oxydation de l'acide α campholénique donnait régulièrement l'acide α dioxy dihydro campholénique conformément à la méthode de Wagner. En poursuivant l'oxydation de cet acide, il a obtenu les acides isocétocamphorique et isocamphoronique.

Les constitutions assignées à ces acides par M. Tiemann sont respectivement :

$CH^3 \quad CH^3$
C
$CH \quad CO\text{-}CH^3$
$CH^2 \quad CH^2$
$CO^2H \quad CO^2H$

Acide isocétocamphorique.

$CH^3 \quad CH^3$
C
$CH \quad CO^2H$
$CH^2 \quad CH^2$
$CO^2H \quad CO^2H$

Acide isocamphoronique.

De même l'oxydation de l'acide β campholénique donne les acides diméthylhexanonoïque et diméthylglutarique (2).

$CH^3 \quad CH^3$
C
$CH^2 \quad CO\text{-}CH^3$
$CH^2 \text{——} CO^2H$

Acide diméthylhexanonoïque.

$CH^3 \quad CH^3$
C
$CH^2 \quad CO^2H$
$CH^2 \text{——} CO^2H$

Acide diméthylglutarique.

Or, si l'on s'explique bien la transformation :

$CH^3 \quad CH^3$
C
$CH^2 \quad C\text{-}CH^3$
$CH^2 \text{——} C\text{-}CH^2.CO^2H$

Acide β-campholénique.

$\rightarrow$

$CH^3 \quad CH^3$
C
$CH^2 \quad CO\text{-}CH^3$
$CH^2 \text{——} CO^2H$

$\rightarrow$

$CH^3 \quad CH^3$
C
$CH^2 \quad CO^2H$
$CH^2 \text{——} CO^2H$

(1) F. Tiemann, *D. ch. G.*, t. 29, p. 3006.
(2) F. Tiemann, *D. ch. G.*, t. 30, p. 242.

il est parfaitement impossible que l'on ait :

$$\begin{array}{c}CH^3\ \ CH^3\\ \diagdown\ \diagup\\ C\\ CH^2\diagup\ \ \diagdown CH\text{-}CH^3\\ CH=\!=C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH^3\ \ CH^3\\ \diagdown\ \diagup\\ C\\ CH\diagup\ \ \diagdown CO\text{-}CH^3\\ CO^2H\text{-}CH^2\ \ \ \diagdown CH^2\text{-}CO^2H\end{array}$$

Nous n'avons aucunement l'intention de supposer l'inexactitude des constitutions assignées par M. Tiemann aux acides isocétocamphorique et isocamphorique, bien qu'elles soient basées sur une réaction assez sujette à controverse (transformation de l'acide isocamphorique en acide terpénylique par l'acide sulfurique concentré) et qui avait déjà soulevé une objection de M. Baeyer.

Nous pensons, avec juste raison, que jusqu'à preuve certaine du contraire on doit admettre pour les acides α et β campholéniques les constitutions suivantes :

$$\begin{array}{c}CH^3\ \ CH^3\\ \diagdown\ \diagup\\ C\\ CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH\diagup\ \ \diagdown C\text{-}CH^3\\ CH^2\text{---}CH\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH^3\ \ CH^3\\ \diagdown\ \diagup\\ C\\ CO^2H\text{-}CH^2\text{-}(CH)\diagup\ \ \diagdown (CH)\text{-}CH^3\\ CH=\!=CH\end{array}$$

Acide α-campholénique, d'après M. Tiemann. — Acide β-campholénique, d'après M. Tiemann.

Il y a bien un point qui n'est pas éclairci.

L'acide β campholénique, réellement inactif est représenté comme devant être actif. Il devrait donc être un racémique, ce qui n'est aucunement prouvé.

Mais ce fait, *à lui seul* ne constitue pas une objection valable.

Les formules ci-dessus répondent donc bien à tous les faits expérimentaux.

Mais, par contre, la formule de constitution du camphre, d'où elles dérivent est radicalement fausse.

Il est en effet hors de conteste que l'on a :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array}\right. .$$

Or, nous avons vu (1) que la formule de l'acide camphorique de

(1) Voir le précédent *Bulletin*.

M. Tiemann est totalement impuissante à expliquer tous les faits qui ont été exposés sur l'acide isolauronolique et l'acide camphoronique.

Nous nous trouvons donc dans une singulière situation :

a) D'une formule que nous avons de nombreuses raisons de croire inexacte, comme ne répondant pas aux faits exposés précédemment, découlent deux formules que l'expérience confirme.

b) Inversement, d'une formule répondant à ces mêmes faits et par cela même, admissible (1), découlent les deux mêmes formules que l'expérience infirme.

Il y a là, évidemment, quelque chose qui nous échappe.

Une transposition moléculaire s'est-elle effectuée dans le cours de nos opérations, qui a rendu notre raisonnement illusoire ?

On ne saurait l'affirmer; pourtant il y a toujours lieu de s'en défier dans une molécule aussi délicate que celle du camphre, molécule qui a donné de nombreux exemples d'instabilité.

Quoi qu'il en soit, il serait très souhaitable de voir cesser une aussi fâcheuse contradiction.

Je me suis donc proposé :

1° De vérifier si le passage à la série campholénique se fait dans

(1) On pourrait objecter que la formule du camphre

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH < \begin{smallmatrix} CH^2 \\ CO \end{smallmatrix} \\ CH^2 \text{---} CH \text{---} CH^2 \end{array}$$

n'est pas démontrée; mais nous pouvons nous en passer pour entrer dans la série campholénique. On a en effet :

$(CH^3)_2C$; CH^2, $C<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$; CH^2—CH-CO^2H
Acide camphorique.

→ $(CH^3)_2C$; CH^2, $C<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$; CH^2—CH-CH^3
Acide campholique.

→ $(CH^3)_2C$; CH^2, C-CH^3; CH^2—C-CH^3
Campholène.

→ $(CH^3)_2C$; CH^2, C-CH^3; CH^2—C-CH^2-CO^2H
Acide β-campholénique.

le sens indiqué, c'est-à-dire si l'on a bien :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\;\diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C{<}\begin{smallmatrix}CH^3\\CO^2H\end{smallmatrix} \\
CH^2 \text{—} CH.CO^2H
\end{array}
\quad \longrightarrow \quad
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\;\diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\
CH^2 \text{—} C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H
\end{array}
$$

Pour cela il suffit d'appliquer la réaction de Willgerodt à la cétone :

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown\;\diagup \\
C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\
CH^2 \text{—} C\text{-}COCH^3
\end{array}
$$

que j'ai obtenue par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'isolauronolyle (1).

Ce travail est en cours d'étude.

2° D'aborder la question par la voie synthétique.

J'exposerai mes résultats dans une prochaine communication.

N° 84. — Sur l'essence de Portugal; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ.

Dans les travaux antérieurs sur l'essence de Portugal, ou d'oranges douces, on n'avait signalé comme constituants, que le limonène, identifié par Wallach, considéré comme formant la presque totalité, une petite quantité de substance oxygénée, qui eut été un simple produit d'altération à l'air de l'essence, et enfin un peu de citiral.

Dans le plus récent travail on a signalé l'acide myristique, et le myristicol, comme existant aussi en très petites quantités dans l'essence de Portugal.

Il nous a paru utile de reprendre cette étude, car il n'est guère possible d'admettre que le parfum très agréable du Portugal, soit uniquement dû à un terpène, qui plusieurs fois rectifié, et parfaitement pur, ne possède plus qu'une très faible et peu caractéristique odeur. Le parfum de toutes les essences est dû à leurs principes oxygénés, et nous nous sommes assurés que l'essence de Portugal ne faisait pas exception à la règle.

(1) BLANC, *Comptes rendus*, t. 124, p. 624, et *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 730.

L'essence a été soumise à deux sortes de traitements.

1° 500 gr. ont été agités avec volume égal d'une solution saturée de bisulfite. Le précipité, très peu volumineux, a été décomposé par la potasse aqueuse en présence de l'éther, et la solution éthérée après évaporation à laissé environ 1 gr. d'un mélange de composés aldhéhydiques, dans lequel nous avons caractérisé des traces de citronnellal, et environ 6 à 7 décigrammes d'une nouvelle aldéhyde possédant une odeur très caractéristique d'oranges.

2° Un titrage alcalimétrique préliminaire a été fait sur l'essence, et a montré qu'une petite quantité de potasse, variable suivant les échantillons, était absorbée, indiquant la présence d'un acide ou d'un éther.

500 gr. d'essence ont été fractionnés sous la pression ordinaire à177°-178°. On a recueilli environ 95 0/0 du poids de l'essence, et on a arrêté la distillation lorsque le thermomètre est monté à 179°. Le résidu a été alors traité par la potasse alcoolique. Après refroidissement la solution alcaline a été lavée plusieurs fois à l'éther pour la débarrasser des traces de limonène et d'impuretés, et ensuite décomposé par un acide étendu, par exemple l'acide chlorhydrique. L'acide insoluble s'est précipité sous forme huileuse. Repris par l'éther nous avons obtenu environ 6 gr. de cet acide. Avec cette petite quantité de produit, nous avons fait l'analyse des sels d'argent et de baryum, et reconnu que sa molécule n'était pas saturée, absorbant le brome très facilement en solution éthérée.

I. *Sel d'argent.* — Obtenu en disolvant l'acide dans l'ammoniaque et précipitant par AzO^3Ag. C'est une poudre jaune facilement décomposable à la lumière, que nous avons séchée dans le vide pour l'analyse. Malgré ces précautions, ce sel présentait des traces de décomposition.

Analyse. — substances 0,^{gr}1307; = Ag; 0,^{gr}0347; Ag 0/0,26,5. Ce sel fond a 138-140° avec décomposition totale. Il est difficilement soluble dans le benzène, l'alcool et l'eau froide.

II. *Sel de Baryum.* — Obtenu en précipitant la solution ammoniacale par Ba Cl^2.

Analyse. — substance, 0,^{gr}1576; SO^4Ba, 0,^{gr}0467; Ba0/0,17,41. C'est une poudre jaunâtre, sans point de fusion fixe.

III. *Bromation.* — Mise en solution éthérée, une molécule d'acide, absorbe 2 molécules de brome. Le produit après l'évaporation de l'éther a été lavé plusieurs fois à la ligroïne, et sèché dans le vide.

Analyse. — substance, 0,gr1495; AgBr, 0,gr1711; Br0/0,49,1. poudre jaune insoluble dans la ligroïne, facilement soluble dans l'éther, et le benzène à froid, le chloroforme, difficilement soluble dans l'alcool à froid et un peu moins à chaud. A 80° il donne une masse pâteuse et il fond à 94-96°.

De ces analyses, on ne peut déduire d'une façon absolument sûre la formule du composé. On peut cependant dire que la probabilité pour une formule en C^{21} à deux doubles liaisons, est très grande étant donné que les analyses de Ba et de Br, conduisent à des chiffres très voisins de cette formule.

L'analyse d'argent, donne un résultat un peu fort, que l'on doit attribuer, à une légère décomposition du sel.

D'ailleurs, le procédé par lequel nous avons obtenu cet acide ne permet de purifier le produit que très dificilement. On l'obtient toujours accompagné d'un peu de limonène et de traces d'une autre substance un peu soluble dans l'eau.

Nous avons trouvé depuis, un meilleur procédé d'obtention de cet acide, consistant à isoler son éther des autres impuretés, puis à le saponifier ultérieurement, ce qui donne l'acide à l'état de pureté.

L'acide étant difficilement soluble dans l'alcool, nous avons pensé qu'il en serait de même de l'éther. Et après avoir fractionné 95 0/0 de limonène environ, on a étendu d'alcool le résidu : l'éther insoluble dans ce solvant se précipite sous forme de poudre jaune, qu'on peut recueillir sur filtre, parfaitement pure après plusieurs lavages à l'alcool.

Ce nouvel éther possède une odeur très agréable, et très caractéristique d'oranges.

Il fond à 64-65°, il est facilement soluble à froid dans l'éther, le benzène, le chloroforme, difficilement dans l'alcool à chaud, à peu près insoluble dans l'alcool à froid, la ligroïne légère et l'eau bouillante.

En solution éthérée, cet éther absorbe une grande quantité de brome. Après vaporisation de l'éther, et lavage à l'alcool froid, on obtient une poudre légèrement jaunâtre fondant à 56-57° facilement soluble dans l'éther, le benzène à froid, le chloroforme, insoluble dans la ligroïne et l'alcool bouillant.

Un essai qualitatif a révélé l'existence d'une grande quantité de brome dans la molécule du nouveau composé.

Nous avons entrepris, avec une plus grande quantité d'essence, la recherche de la constitution du nouvel acide, et de l'alcool auquel il est combiné dans cet éther.

N° 85. — Sur l'essence de mandarines;
par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ.

Dans l'unique travail qui ait été fait sur l'essence de mandarines on y relate la présence probable du limonène accompagné d'une petite quantité de citral.

Nous avons repris son étude pour nous assurer si elle contenait l'acide et l'éther que nous avons isolés de l'essence de Portugal. Par fractionnement de 500gr. de cette essence, nous avons caractérisé 98 0/0 de limonène, identifié à celui du Portugal par son tétrabromure, une trace de citral et enfin 1 0/0 du même éther insoluble dans l'alcool.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les causes du déplacement réciproque de deux acides; Albert COLSON (*C. R.*, t. **126**, p. 831; 14.3.98). — L'auteur montre le rôle prépondérant joué par la temp. dans des réactions totales. Si on enferme dans une ampoule vide d'air $1^{gr},07$ de phosphate triargentique, si on introduit cette ampoule dans un tube manométrique contenant 54^{cc} H^2S à la pression et à la temp. ordinaire et que l'on brise cette ampoule, on observe une absorption du gaz, d'abord rapide, laquelle cesse au bout de trois jours. La tension du gaz est alors de 125 millim. de mercure, l'absorption de H^2S n'est plus influencée par une augmentation de pression: elle n'est influencée que par une élévation de temp. L'arrêt de la réaction n'est pas dû à la formation d'une couche protectrice de Ag^2S, comme l'auteur l'a vérifié. Si on élève la temp., on arrive rapidement à une tension nulle. Le pyrophosphate d'argent se conduit de même. Ainsi, quand on traite un chlorure métallique par un acide fixe, HCl gazeux se dégage; au contraire, H^2S est absorbé par les sels métalliques purs et secs. La première réaction est endothermique, la seconde exothermique; dans les deux cas, une élévation de temp. active la réaction, un abaissement la retarde et peut même l'arrêter. G. ANDRÉ.

Sur un nouveau siliciure de chrome; Ch. ZETTEL (*C. R.*, t. **126**, p. 833; 14.3.98). — On prépare un siliciure de chrome, de formule $SiCr^3$, en chauffant fortement un mélange de cuivre, d'aluminium

et de sesquioxyde de chrome dans un creuset de terre réfractaire, au four Perrot ; le silicium est fourni par le creuset. La présence de Cu est indispensable ; s'il n'y a pas de cuivre, il se fait un alliage de chrome et d'aluminium. On sépare $SiCr^3$ des métaux par l'eau régale. Ce siliciure est une poudre grise, cristalline. D = 6,52 à 18°. Il est attaqué seulement par HF, même à froid. G. ANDRÉ.

Sur les propriétés du sulfure de strontium phosphorescent; José Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. **126**, p. 904; 21.3.98). — Une masse de NaCl mélangée à SrS est phosphorescente : l'auteur s'est proposé de voir si une certaine quantité de ce sulfure, répandue dans un corps inerte et non phosphorescent, communique à celui-ci sa propriété, soit qu'on fasse un mélange très intime des deux matières, soit qu'on les chauffe au rouge. — $SrSO^4 + SrS$; mélange intime (50 gr. du premier, 2gr,5 du second) qu'on expose à la lumière directe, sans insolation, pendant 5 minutes : dans l'obscurité toute la masse présente une phosphorescence bleu verdâtre. Si SrS est en quantité inférieure à 5 0/0, le phénomène n'a pas lieu. Le même mélange, chauffé au rouge vif, ne fournit pas de phosphorescence, même après exposition de 15 minutes à la lumière directe; en lui ajoutant 1 gr. de sulfure phosphorescent et chauffant de nouveau, puis pulvérisant la masse, le produit devient phosphorescent en l'exposant 5 minutes à la lumière. 50 gr. $SrSO^4$ mélangés avec 5 gr. CO^3Sr et 1gr,5 de soufre, chauffés au rouge, ne deviennent pas phosphorescent, même après longue exposition à la lumière. En ajoutant 15 gr. CO^3Sr + 5 gr. soufre et chauffant de nouveau, le produit est phosphorescent. Ce même mélange initial, additionné de petites quantités de $Na^2CO^3 + NaCl$ et d'une trace de sous-nitrate de bismuth fournit, après chauffage, une masse non phosphorescente. En ajoutant 15 gr. CO^3Sr + 5 gr. soufre ainsi que $Na^2CO^3 + NaCl$ et un peu de sous-nitrate et chauffant, on obtient un produit phosphorescent. — $BaSO^4 + SrS$; ce mélange donne la phosphorescence; calciné au rouge, il se comporte de même. 50 gr. $BaSO^4$ + 5 gr. CO^3Sr + 1gr,5 soufre calcinés ensemble donnent lieu à de la phosphorescence après exposition de 5 minutes à la lumière. — $CaSO^4 + SrS$ mélangés ne sont pas phosphorescents. En ajoutant 2gr,5 SrS, on a un mélange phosphorescent. Le mélange initial, chauffé au rouge vif, est phosphorescent. 50 gr. SO^4Ca + 5 gr. CO^3Sr + 1gr,5 soufre chauffés au rouge ne donnent pas lieu à de la phosphorescence; mais ce mélange devient phosphorescent si on le chauffe de nouvaau avec 15 gr. CO^3Sr + 5 gr. soufre ou bien 2gr,5 SrS.

Quoique la masse devienne phosphorescente d'une manière uniforme, l'intensité lumineuse est plus faible, ainsi que l'excitabilité que lorsqu'on agit avec le sulfure seul. Les effets sont plus intenses avec $BaSO^4$, qui a le plus grand poids spécifique, qu'avec $CaSO^4$.

G. ANDRÉ.

Sur deux modes de décomposition de quelques éthers sulfocyaniques; ŒSCHNER de CONINCK (*C. R.*, t. **126**, p. 888; 14.3.98). — L'auteur a étudié l'action des hypochlorites à excès d'alcali sur les sulfocyanates de méthyle, d'éthyle, d'amyle et de méthylène. Le sulfocyanate de méthyle, au contact d'une solution d'hypochlorite de calcium, ne donne lieu, à froid, qu'à une faible réaction. En chauffant, la réaction s'accentue, il se fait de l'azote et des acides méthylsulfureux et carbonique. Si on emploie l'hypochlorite de sodium à excès de soude, en grand excès et si on chauffe, on recueille de l'azote et il se produit de l'ac. méthylsulfureux et un peu d'ac. sulfurique. Le sulfocyanate d'éthyle ne donne lieu, à froid, au contact d'une solution d'hypochlorite de calcium, à aucune décomposition; à chaud, il y a légère décomposition, il se fait de l'azote, de l'ac. éthylsulfureux et un peu d'ac. sulfurique. L'hypochlorite de sodium à excès de soude fournit à chaud, non de l''azote, mais de l'éthylsulfite et du cyanure de sodium. Quand l'action oxydante de l'hypochlorite est épuisée, le réactif agit à la longue comme un réactif alcalin et il donne :

$$2(CAzSC^2H^5) + Na^2O = (C^2H^5)^2S^2 + CAzNa + CAzONa.$$

La réaction qui dégage de l'azote et qui oxyde le soufre, ou celle qui produit un sulfure, un cyanure et un cyanate dépendent de la richesse du réactif en hypochlorites ou en alcalis libres, de la concentration, de la température.

G. ANDRÉ.

Sur l'oxydation de quelques composés amidés et thioamidés; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. **126**, p. 907; 21.3.98). — L'*acétamide* est décomposée avec dégagement d'azote par des solutions concentrées d'hypochlorites de sodium et de potassium alcalin. La *sulfo-urée* est moins facilement attaquée que l'urée par l'hypochlorite de sodium sodique. Il se produit de l'azote et de l'ac. sulfurique. La *phényl-urée* réagit, surtout à chaud. La *phénylsulfo-urée* est plus stable que le corps précédent. La *sarcosine* doit être chauffée avec l'hypochlorite de sodium alcalin pour donner un dégagement d'azote. L'*oxaméthane* se décompose à froid au contact du réactif, mieux à chaud.

G. ANDRÉ.

Sur quelques dérivés chlorés du carbonate de phényle; E. BARRAL (*C. R.*, t. **126**, p. 908; 21.3. 98). — On dissout du carbonate de phényle dans CCl^4 et on l'introduit dans un grand flacon plein de chlore : ce gaz n'est pas absorbé; mais, en projetant un peu d'iode, la réaction a lieu et le flacon se décolore; on remplit plusieurs fois celui-ci avec du chlore jusqu'à cessation de l'absorption. On obtient ainsi du carbonate de phényle bichloré : $CO(O.C^6H^4Cl)^2$ fondant à 142°, décomposable par la potasse alcoolique; il reste du monochlorophénate de potassium. Si on fait passer directement du chlore dans du carbonate de phényle additionné d'iode ou de $SbCl^5$, il se fixe beaucoup plus de chlore et on obtient des composés fondant au-dessus de 142°. G. ANDRÉ.

Sur quelques éthers oxydes du β-naphtol; F. BODROUX (*C. R.*, t. **126**, p. 840; 14.3.98). — L'auteur prépare quelques éthers oxydes du β-naphtol par l'action d'un iodure ou d'un bromure gras sur le naphtol β dissous dans KOH alcoolique. Le mélange est chauffé au bain-marie pendant 1 heure. Quand le refroidissement est obtenu, on décante, on distille l'alcool et ce qui reste est traité par l'eau et par un excès de potasse. L'éther phénolique vient nager à la surface du liquide.

Ethyl-β-naphtol $C^{10}H^7$-$O.C^2H^5$, cristallise dans l'alcool, fond à 36-36°,5.

Propyl-β-naphtol $C^{10}H^7$ O-CH^2-CH^2-CH^3 fond à 39°,5-40°.

Isopropyl-β-naphtol fond à 41°.

Isobutyl-β-naphtol fond à 33°.

Isoamyl-β-naphtol fond à 26°,5, bout à 315-316°. G. ANDRÉ.

Sur les cholestérines des végétaux inférieurs; E. GÉRARD (*C. R.*, t. **126**, p. 909; 21.3.98). — L'auteur a montré antérieurement que les cholestérines retirées de certains végétaux cryptogamiques étaient bien distinctes de la cholestérine animale et de la phytostérine ou cholestérine des végétaux supérieurs; elles se rapprochent de l'ergostérine de M. Tanret. M. Gérard extrait une cholestérine d'une espèce microbienne le *Staphylocoque blanc*; mais la petite quantité qu'il a obtenue ne lui a pas permis de déterminer ses constantes physiques. Toutefois, il a pu effectuer sur cette substance des réactions qui permettent de la différencier de la cholestérine animale et de la phytostérine et qui la rapprochent de l'ergostérine de Tanret et des cholestérines déjà isolées par lui des autres cryptogames. En second lieu, la cholestérine isolée par l'auteur du *Fucus crispus* présente également toutes les réactions

des cholestérines des cryptogames. Donc toutes les cholestérines extraites soit des végétaux inférieurs, soit des espèces microbiennes appartiennent au groupe de l'ergostérine. G. ANDRÉ.

Sur la décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme ; A. DESGREZ et M. NICLOUX (*C. R.*, t. **126**, p. 758 ; 7.3.98). — Les auteurs ont constaté antérieurement la production de faibles quantités d'un gaz combustible dans le sang à la suite de l'anesthésie par $CHCl^3$. M. de Saint-Martin a constaté ultérieurement que le sang normal contient de l'oxyde de carbone comme celui recueilli après anesthésie ; il suppose que cet oxyde de carbone apparaît par suite de l'action exercée par l'acide acétique sur le sang dans la méthode analytique employée. Les nouvelles expériences de MM. Desgrez et Nicloux montrent que si le sang normal renferme de l'oxyde de carbone, ce gaz augmente notablement dans le sang des animaux anesthésiés par $CHCl^3$. Le chloroforme se décompose donc dans l'économie en donnant de l'oxyde de carbone.

G. ANDRÉ.

Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes. Applications ; T. SCHLŒSING fils (*C. R.*, t. **126**, p. 896 ; 21.3.98). L'appareil déjà décrit par l'auteur permet, en sa qualité de manomètre dans lequel les liquides sont remplacés par des gaz, de mesurer avec précision des pressions gazeuses très petites. Au cours de ses recherches, l'auteur a déterminé la solubilité de CO^2 dans l'ac. sulfurique et dans l'ac. phosphorique sirupeux. Il a trouvé que 100 cc. SO^4H^2 (D = 1.845) dissolvent, à 11°,3, 111 cc., et à 30°,2, 77 cc. (H = 760 mm.); 100 cc. PO^4H^3 sirupeux (D = 1.733) dissolvent, à 10°,7, 43 cc., et à 30°,2, 27 cc. CO^2.

L'appareil déjà décrit peut être modifié en vue de donner la densité de gaz quelconques, quelque grandes ou petites que soient les densités, que les gaz soient ou non absorbables par KOH ou tout autre réactif. Voir dans l'original la description quelque peu compliquée de cet appareil. G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 MARS 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. DELANGE, interne en pharmacie, à Ville-Evrard;
M. DUPUY (Eugène), 23, rue des Boulangers;
M. ARONSSOHN (Frédéric), 72, rue Saint-Lazare.

Sont nommés membres non résidents :

M. LOISON (Edouard), ex-préparateur à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris, pharmacien de 1re classe, à Montoire (Loir-et-Cher);
M. PRESSOIR, pharmacien de 1re classe, à Port-au-Prince (Haïti);
M. BISTRZYCKI, professeur de chimie générale, à Fribourg.
M. WHEELER (Edward), 79, chapel st. Albany, New-York.

Est proposé pour être membre non résident :

M. le Dr CÉSAR CHICOTE, chef du laboratoire municipal de Saint-Sébastien (Espagne), présenté par MM. RIBAN et VINCENT DE LAFFITTE.

La Société française de physique invite les membres de la Société qui désirent exposer des appareils de bien vouloir s'adresser à M. Pellat, secrétaire général de la Société, 3, avenue de l'Observatoire.

Des cartes pour visiter l'Exposition sont à la disposition des membres de la Société chimique (s'adresser au secrétariat).

M. le Président du IXe congrès international d'hygiène et de démographie, qui se tiendra à Madrid du 10 au 17 avril, demande à la Société de bien vouloir assister à ce congrès.

La Société a reçu :

La *Revue de physique et de chimie ;*

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie ;*

Le *Bulletin mensuel de la Chambre de commerce française de Montréal ;*

Les *Actes de la Société scientifique du Chili ;*

The Journal of physical chemistry (janvier 1898) ;

Il nuovo cimento (décembre 1897 et janvier 1898) ;

Deux extraits des *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences ;*

Une note de M. Amsel : *Ueber Leïnol et Leïnölfirnis ;*

Une note de M. Louis Kahlenberg : *Ueber komplexe tartrate und gewisse alkalische Lösungen des Kupfers und des Bleies ;*

Une thèse de M. M. Wilhelm A. Dijes : *Ueber Reindarstellung der Gahrungsmilchsäure.*

M. Hébert a recherché chez diverses plantes toxiques ou réputées telles la présence de l'acide cyanhydrique et celle des glucosides et des ferments solubles hydrolysants qui auraient donné naissance à ce corps. Les quantités d'acide toxique qu'il a décelées sont, en général, très faibles et le rôle de l'acide cyanhydrique dans le règne végétal, du moins pour les plantes de nos climats, ne peut guère s'expliquer que par la théorie préconisée par M. A. Gautier pour la formation des albuminoïdes végétaux : réduction des nitrates par les hydrates de carbone formés dans les cellules chlorophylliennes et combinaisons polymérisées de l'acide cyanhydrique avec les aldéhydes.

M. Friedel a étudié, en collaboration avec M. Gorgeu, l'action du chlorure d'aluminium sur les carbures saturés. Il se forme une réaction complexe qui donne naissance à des homologues inférieurs et supérieurs du carbure d'où l'on est parti.

M. Bouveault a réussi à isoler de l'huile de bois l'acétylfurfurane α dont il établit la constitution par synthèse.

M. Boudouard a obtenu, au cours de ses recherches sur les terres yttriques, une certaine quantité de sulfate de néodyme dont le spectre d'absorption des solutions est identique à celui qui a été décrit par M. Auer de Welsbach. Le néodyme donnant un sulfate double de potassium plus soluble que celui de praséodyme, il y aurait peut-être là un procédé de séparation plus rapide que celui des cristallisations fractionnées des nitrates.

M. Urbain indique à ce sujet qu'il a obtenu des résultats analogues en séparant de l'yttria par SO^4K^2 le didyme entraîné dans les têtes de fractionnements des éthylsulfates yttriques provenant des sables monazités; mais en fractionnant ces précipités il a constaté que cette substance était loin d'être homogène, contenant certainement du cérium et des terres yttriques indépendamment d'une faible proportion de praséodyme.

M. J. Joffre a étudié le coefficient de solubilité du phosphate tricalcique dans l'eau pure et dans l'eau chargée d'acide carbonique. Il a également cherché à déterminer celui de l'apatite ou fluophosphate de chaux.

Ce dernier corps est beaucoup moins soluble que le phosphate tricalcique. M. Joffre tire de ce fait diverses considérations se rapportant à l'emploi des phosphates et des superphosphates en agriculture.

MM. Flatau et Labbé ont extrait de l'écorce d'oranges fraîches de notables quantités d'un sucre qu'ils ont identifié avec le mannose.

M. Etard, au nom de M. Bémond et au sien, communique le résultat de ses recherches sur les oxydes de cérium.

M. Gabriel Bertrand a obtenu, en oxydant la glycérine à l'aide de la bactérie du sorbose, avec des rendements moyens de 25 0/0, de la dioxyacétone cristallisée. Cette substance, malgré sa parenté avec les sucres, n'est pas immédiatement fermentescible, ainsi que l'avait déjà constaté M. Piloty.

La dioxyacétone cristallise, non seulement sous la formule $C^3H^5O^3$, mais plus facilement encore sous la formule double $(C^3H^6O^3)^2$; ce dernier corps se dissout dans l'eau et s'y sépare peu à peu en deux molécules simples, mais cette séparation n'est totale que dans l'eau tiède; à la température ordinaire et à plus forte raison à 0°, la séparation est incomplète.

M. Mouneyrat a étudié la chloruration de l'acétylène. Dans ses recherches relatives à la chloruration de l'acétylène en présence du chlorure d'aluminium il avait fait un certain nombre d'observations qui l'avaient amené à penser que l'air, ou plus exactement l'oxygène était la cause de l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène.

Il a fait depuis, pour cette vérification, un certain nombre d'expériences qui l'ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Un mélange de chlore et d'acétylène exposé à la lumière obscure ne fait jamais explosion pourvu que ce mélange ne renferme pas d'oxygène libre ou des gaz susceptibles d'en fournir;

2° L'explosion du mélange précédent est au contraire certaine si on y fait arriver de l'oxygène.

Le résultat de la combinaison du chlore et de l'acétylène est constitué par du tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2$-$CHCl^2$:

$$CH{\equiv}CH + Cl^4 = CHCl^2\text{-}CHCl^2.$$

1° Le bromure d'éthyle bromé en présence du bromure d'aluminium donne du bromure d'éthylène avec un rendement de 85 à 90 0/0;

2° Le bromure d'éthylène soumis à l'action du brome en présence du même agent bromant donne du tétrabromure d'acétylène $CHBr^2$-$CHBr^2$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 86. — Sur la solubilité dans l'eau du phosphate tricalcique et de l'apatite; par M. Jules JOFFRE.

Quoique certaines recherches aient déjà été faites sur la solubilité du phosphate tricalcique dans l'eau, j'ai cru devoir étudier de nouveau cette question.

C'est, en effet, un renseignement qui présente de l'intérêt pour les chimistes qui s'occupent de l'alimentation des plantes.

Car une solubilité, si petite qu'elle soit, a son importance en physiologie végétale. Dès le moment que l'eau dissout une certaine quantité d'un corps (quantité même extrêmement faible), cela permet l'introduction dans l'organisme végétal de quantités notables de ce corps; les plantes, en effet, absorbant et évaporant des quantités d'eau considérables.

J'ai opéré en mettant le phosphate en contact avec l'eau pendant environ deux mois, en filtrant, en évaporant l'eau et en dosant l'acide phosphorique à l'état de phospho-molybdate d'ammoniaque.

Il y a tout lieu de penser que, par un contact de deux mois, la saturation de l'eau a bien lieu, car dans une expérience où le con-

tact avait duré plusieurs années, j'ai trouvé des chiffres analogues à ceux obtenus par deux mois de contact.

J'ai trouvé, comme coefficient de solubilité du phosphate tricalcique $0^{gr},009$ par litre d'eau. C'est un chiffre se rapprochant beaucoup de celui trouvé par M. Warington, mais bien inférieur à ceux indiqués dans plusieurs ouvrages.

Si faible que soit cette solubilité, elle explique cependant la petite augmentation de récolte que l'on observe lorsqu'on répand des phosphates simplement moulus sur des terres ayant besoin d'acide phosphorique.

Cette augmentation de récolte est toujours très minime, à l'exception de celle que l'on obtient dans certaines terres, comme celles des landes de la Bretagne; terres qui ont des propriétés spéciales.

Comme on va le voir, d'ailleurs, cette solubilité peut être augmentée par ce fait que l'eau qui existe dans la terre arable contient une certaine quantité d'acide carbonique en dissolution.

En raison de cette circonstance, je me suis appliqué à déterminer le coefficient de solubilité du phosphate tricalcique dans l'eau chargée d'acide carbonique à la pression normale. Sans doute, l'eau qui circule dans la terre n'est jamais saturée de ce gaz. Mais c'est un maximum qu'il est intéressant de bien connaître.

L'acide carbonique existe toujours dans la terre arable, d'abord parce que les fermentations qui y ont lieu produisent de ce gaz, et ensuite parce que les racines des plantes en dégagent également.

Un certain nombre de chimistes agronomes admettent que les racines ont une puissance dissolvante résultant des acides organiques qu'elles contiennent, et ils spécifient même que c'est l'acide citrique qui est cause de cette action.

Pour mon compte, je n'ai jamais pu constater comme dégagement d'acides par les racines que celui de l'acide carbonique. Les acides végétaux, l'acide citrique notamment, peuvent bien exister dans les racines, mais ils ne paraissent pas s'en dégager, du moins en quantité ayant une certaine importance. Restant dans l'intérieur de la racine, ils n'ont pas d'action sur le phosphate tricalcique qui peut entourer cette dernière.

Les racines peuvent donc avoir une certaine action dissolvante sur les phosphates, en ce sens que ceux-ci étant plus solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure, et que ce gaz se dégageant des racines, l'eau qui entoure celles-ci et qui est ensuite absorbée, contiendra une plus grande quantité de

phosphate que s'il s'agissait d'eau pure; mais il n'est pas possible d'admettre une action causée par l'acide citrique ou autres acides analogues.

Dans ces conditions on comprend bien une action des racines, mais une action relativement très faible.

Quoi qu'il en soit, l'action de l'acide carbonique sur la solubilité du phosphate a un intérêt tout spécial, et je me suis appliqué à la déterminer aussi exactement que possible.

J'ai trouvé, comme coefficient de solubilité du phosphate tricalcique dans l'eau chargée d'acide carbonique, à la pression ordinaire, $0^{gr},153$ par litre.

C'est un chiffre notablement inférieur à celui trouvé par M. Warington.

Il faut bien faire attention, d'ailleurs, que ce chiffre de $0^{gr},153$ par litre, ne se trouve jamais atteint dans la pratique agricole, car l'eau qui existe dans la terre arable est très loin d'être saturée d'acide carbonique.

Il est à remarquer, d'un autre côté, que lorsque le phosphate tricalcique est à l'état gélatineux, la dissolution se fait avec plus de facilité.

Les matières que dans l'industrie on appelle « phosphates » doivent leur valeur à deux espèces chimiques différentes : le phosphate tricalcique $PhO^5.3CaO$, et le fluophosphate de chaux $PhO^5.3CaO.{}^1/_3FlCa$, ou apatite.

Il était donc intéressant de chercher également le coefficient de solubilité de l'apatite dans l'eau pure et dans l'eau saturée d'acide carbonique.

Dans l'eau pure, il ne s'en dissout que $0^{gr},002$ par litre.

Dans l'eau saturée d'acide carbonique à la pression ordinaire, il s'en dissout $0^{gr},014$ par litre.

On voit que la solubilité de l'apatite est beaucoup moins grande que celle du phosphate tricalcique.

Cette circonstance pourrait jeter un certain jour sur les différences d'action que l'on a observées dans l'emploi agricole des phosphates simplement moulus, suivant l'origine de ces phosphates. Ces différences doivent certainement provenir de causes diverses. M. Paturel, dans un travail très remarquable, les a attribuées, avec juste raison, aux quantités diverses de carbonate de chaux, dont sont souillés les phosphates. Carbonate de chaux qui sature les acides de la terre arable et les empêche alors d'attaquer le phosphate.

Mais je pense que la différence de la solubilité dans l'eau du phosphate tricalcique et de celle de l'apatite peut également jeter un jour sur cette question.

Dans les expériences que j'ai faites, j'ai opéré sur l'apatite de Logrosan, que l'on peut considérer comme un bon spécimen de ce minéral.

Examinons maintenant ce qui se passe lorsqu'un superphosphate est mis dans la terre arable et qu'il y rencontre du carbonate de chaux. Le phosphate monocalcique se trouve insolubilisé en partie, mais dans cette insolubilisation il se dépose du phosphate tricalcique (peut-être aussi du phosphate bicalcique) mais pas d'apatite, puisque le fluor s'est dégagé de sa combinaison pendant la fabrication des superphosphates. Or, comme nous l'avons vu, le phosphate tricalcique présente un coefficient de solubilité plus grand que l'apatite, tant dans l'eau pure que dans l'eau chargée d'acide carbonique. En outre, le phosphate tricalcique qui se dépose ainsi, se dissémine dans la terre et s'y insolubilise probablement à l'état gélatineux, c'est-à-dire à un état où la saturation de l'eau se fait facilement. Toujours est-il, qu'insolubilisé dans ces conditions, il se dissout facilement dans l'eau chargée d'acide carbonique. Ce fait a été signalé par M. Gerlach, de Posen.

Pour le préciser davantage, j'ai fait l'expérience suivante : J'ai mélangé une dissolution de phosphate monocalcique avec du carbonate de chaux; puis, après trois ou quatre jours, j'ai enlevé, par des lavages à l'eau, le phosphate monocalcique non insolubilisé, et enfin, j'ai traité le magma restant par une grande quantité d'eau chargée d'acide carbonique. J'ai trouvé que cette eau avait dissous $0^{gr},161$ de phosphate tricalcique par litre, c'est-à-dire une quantité très voisine de celle que l'eau chargée d'acide carbonique dissout de phosphate tricalcique.

Cette expérience permet de tirer une conclusion tout à fait favorable à l'emploi des superphosphates. En effet, en dehors de l'absorption directe des produits solubles dans l'eau, qui peut avoir lieu par les végétaux, comme je l'ai expliqué dans de précédentes communications, il y a cet avantage avec les superphosphates, que le phosphate monocalcique, qui est insolubilisé par le carbonate de chaux, se dissémine dans la terre à un état qui permet à l'eau chargée d'acide carbonique d'en dissoudre une certaine quantité. Par conséquent, il peut être absorbé par les racines et entrer ainsi dans l'organisme des plantes.

Tout plaide donc en faveur de l'emploi des superphosphates préférablement aux autres engrais phosphatés.

N° 87. — Sur une nouvelle méthode de fractionnement des terres yttriques; par M. G. URBAIN.

J'ai étudié, au point de vue de la façon dont ils se comportent au fractionnement, un grand nombre de sels de la famille de l'yttria.

Pensant qu'avec les sels organiques moins bien étudiés que les sels minéraux on obtiendrait peut-être des résultats plus nets, mes recherches ont surtout porté sur cette classe de composés.

Quoique la plupart d'entre eux ne se prêtent au fractionnement que d'une manière fort restreinte, j'ai observé qu'il existe, pour la majorité des sels yttriques, des limites au delà desquelles un mélange ne se fractionne plus.

Ces limites, qui sont souvent très voisines pour différents sels, montrent combien il est téméraire de conclure à l'existence d'une terre définie quand on observe, même par des fractionnements très différents, des poids atomiques sensiblement constants.

Des sels que j'ai étudiés, ce sont les éthylsulfates qui m'ont donné les meilleurs résultats. Ces dérivés, qui cristallisent en magnifiques prismes hexagonaux, ont été décrits par M. Alen et déterminés par M. Topsoë.

Ils se préparent aisément par double décomposition entre les sulfates yttriques et l'éthylsulfate de baryum. Ils se comportent de la manière suivante au fractionnement.

Les cristaux qui se déposent en premier ont des poids atomiques métalliques plus faibles que les eaux-mères.

Ils sont à peine colorés et présentent une teinte indécise qui tire sur l'orangé, le spectre d'absorption de leur dissolution est faible. Si la substance renferme du didyme, cette substance s'y accumule à tel point qu'on ne peut plus l'apercevoir dans les autres portions du fractionnement, quoique l'éthylsulfate de didyme, exempt de terres yttriques, soit très soluble.

Des terres du groupe erbique l'X de Soret apparaît dans les têtes de cristallisation avec un spectre sensiblement plus intense que celui du nouvel erbium.

J'ai fractionné parallèlement des terres yttriques provenant de l'Æschynite et des sables monazités.

Ces matières se sont comportées d'une manière analogue, quoique les sables renferment notablement moins de terres à spectres d'absorption que l'Æschynite.

Après deux cristallisations seulement des cristaux de tête, j'ai obtenu les résultats suivants :

1° *Terres yttriques de l'Æschynite.*

DIVISIONS du micromètre.	LONGUEUR d'onde.	ÉLÉMENT probable.	1ers CRISTAUX.	2es CRISTAUX.
32	654	Erbium.	Faible.	Assez forte.
34	640	Holmium.	Faible.	Assez forte.
54-56	582-572	Didyme.	Faible et diffuse.	»
67	543	?	»	Faible.
69	540	Erbium.	»	Faible.
72	536	Holmium.	Faible.	Forte.
78	523	Erbium.	Faible.	Assez fte. Est. à dr.
79	520	Didyme.	Très faible.	Faible.
100	485	Erbium X ?	Faible.	Forte.
108	474	Dysprosium.	Très faible.	Faible.
125-130	453-450	Dyspros.-Erbium.	Faible.	Très forte.

Le spectroscope dont je fais usage est suffisamment dispersif pour ce genre de déterminations; les spectres des dissolutions des divers sels d'une même terre absorbante sont en général sensiblement identiques; toutefois, il peut rester quelques doutes sur l'élément auquel appartiennent certaines de ces bandes qui ont été observées sur les dissolutions des éthylsulfates pour ne pas perdre le bénéfice de leur préparation. Cette incertitude provient, indépendamment de la nature de la dissolution, de ce fait que certaines bandes de l'X, de l'Er et du Di sont très voisines et peuvent même se superposer. En effet, on observe dans le cours du fractionnement que certaines lignes, au début fines et nettes, s'estompent ensuite, ce qui provient évidemment d'une superposition de bandes appartenant à des corps distincts. Cependant, si cette incertitude peut porter sur quelques lignes rares, très faibles et diffuses de ces spectres, l'ensemble des résultats que l'on peut déduire des variations spectrales ne se trouve pas modifié; car, pour me mettre à l'abri des autres causes d'erreur telles que la dilution, l'acidité et la température, j'ai toujours effectué des mesures sur des dissolutions de sels bien neutres, saturées et observées sous la même épaisseur, dans les mêmes conditions de température et d'éclairement.

J'ai observé parfois des dissolutions alcooliques, mais je me suis assuré que les spectres de ces substances étaient les mêmes dans l'alcool et dans l'eau.

2° *Terres yttriques des sables monazités.*

Après deux cristallisations dans l'eau, les cristaux de tête qui

présentaient un spectre de didyme assez intense ont été dissous dans l'alcool.

Les premiers cristaux qui se sont déposés, riches en didyme, ont été dissous dans l'eau et précipités par l'acide oxalique. Les oxalates calcinés ont été dissous dans l'acide nitrique et la dissolution sirupeuse des nitrates, exempte d'acide libre, a été traitée par une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse.

Je décrirai dans une autre note les expériences relatives à ce précipité.

La dissolution alcoolique présentait encore très faiblement le spectre du didyme.

DIVISIONS du micromètre.	λ.	ÉLÉMENT probable.	EAUX-MÈRES d'éthylsulfate (diss. alcoolique).	2es CRISTAUX.
31	654	Er.	Faible.	Assez forte.
34	640	X.	Faible.	Assez forte.
51-56	582-572	Di.	Très faible.	Estompée.
66	546	?	»	Faible.
67	543	X.	»	Faible.
69	540	Er.	»	Faible.
72	536	X.	Faible.	Forte.
78	523	Er.	Assez forte.	Assez forte.
79	520	Di.	Faible.	Faible.
99	484	Er.-X.	Douteuse.	Forte.
101	482	101	»	Faible.
108	474	Dy.	Douteuse.	Faible.
124-129	453-450	Dy.-Er.	Faible.	Forte.

Ce tableau montre que le fractionnement des éthylsulfates yttriques des sables monazités se comporte comme celui de l'Æschynite. Il montre, en outre, que le fractionnement dans l'alcool donne, pour le didyme, les mêmes résultats que le fractionnement dans l'eau et des résultats sensiblement différents pour les terres yttriques.

Quelques déterminations de poids atomiques faites dans le cours d'un fractionnement donneront une idée de l'efficacité de la méthode.

Yttria de l'Æschynite.

1°	Sulfate anhydre	1,7542
	Oxyde	0,8795
	Poids atomique	96.6
2°	Sulfate anhydre	0,6321
	Oxyde	0,3428
	Poids atomique	118.2

3°	Sulfate anhydre	1,8698
	Oxyde	1,0410
	Poids atomique	128.6
4°	Sulfate anhydre	1,1980
	Oxyde	0,6938
	Poids atomique	141.1
5°	Sulfate anhydre	0,7299
	Oxyde	0,4334
	Poids atomique	151.5

Les têtes de cristallisation provenant des sables monazités fractionnés dans l'alcool ont donné à l'analyse les résultats suivants :

1° Matière séparée du didyme par le sulfate potassique :

	Sulfate anhydre	1,3673
	Oxyde	0,6916
	Poids atomique	98.7

2° Matière renfermant encore un peu de didyme :

	Sulfate anhydre	0,6704
	Oxyde	0,3509
	Poids atomique	103.7
3°	Sulfate anhydre	0,5293
	Oxyde	0,2679
	Poids atomique	98.4
4°	Sulfate anhydre	0,7933
	Oxyde	0,4030
	Poids atomique	97.2

Aussi je retrouve par cette méthode les résultats que nous avions déjà obtenus, M. Budichowsky et moi, par le fractionnement des acétylacétonates yttriques des sables dans des dissolvants organiques variés, et que MM. Schutzemberger et O. Boudouard ont obtenu tant par le fractionnement des sulfates que par la décomposition fractionnée des azotates par la chaleur.

Les caractères de cette substance me font supposer qu'elle est d'une nature complexe. La coloration jaune pâle de son oxyde permet d'y supposer la présence du terbium. Examinée au spectroscope sous une épaisseur convenable, elle présente, quoique très faiblement, les bandes du holmium, du dysprosium, de l'erbium et même du didyme.

Mais son poids atomique, relativement faible, montre qu'elle renferme en majorité de l'yttrium. J'admets jusqu'à preuve du contraire que cette substance est de l'yttrium impur.

Ainsi l'on obtient, par des méthodes variées et essentiellement distinctes, une de ces limites de fractionnement comme on peut en observer si fréquemment dans le traitement des terres rares.

En admettant que cette substance est nouvelle, on risquerait de tomber dans une erreur analogue à celle de M. Delafontaine lorsqu'il annonça la découverte du philippium. La constance relative du poids atomique de cette matière est un caractère insuffisant pour son identification. Car une méthode de fractionnement, si efficace qu'elle paraisse, ne permet pas, en général, d'éliminer d'une substance à peu près pure les dernières traces d'impuretés et il suffit de jeter un coup d'œil sur la littérature des terres rares pour se rendre compte des difficultés extrêmes que présente la purification définitive d'un corps tel que l'yttrium. Les rares chimistes qui l'ont préparé pur en ont obtenu à peine quelques grammes et au prix des plus grandes difficultés.

Je prépare actuellement de fortes quantités de cette limite inférieure de fractionnement à poids atomique 97 et j'exposerai mes recherches sur ce sujet ultérieurement.

Les cristaux qui se déposent ensuite dans le fractionnement des éthylsulfates deviennent de plus en plus roses. Le spectre du nouvel erbium s'intensifie et le spectre du X de Soret (holmium et dysprosium) s'y affaiblit graduellement.

On obtient ensuite des dissolutions qui ne présentent plus du tout le spectre du holmium et où l'on voit apparaître deux bandes très faibles qui sont attribuables au thulium.

Enfin le spectre de l'erbium s'affaiblit ensuite à son tour, les cristaux qui se déposent deviennent de moins en moins roses et finalement on obtient des eaux-mères où se sont accumulées toutes les impuretés provenant soit de l'insuffisance des traitements antérieurs, et surtout des réactifs il est vrai, mais qui ne présentent plus de bandes d'absorption. Après un traitement convenable de ces eaux-mères, j'en ai isolé une terre yttrique dont le poids atomique est élevé et dont l'oxyde calciné au rouge blanc ne présentait aucune trace de coloration.

Æschynite. — Spectre des derniers cristaux.

DIVISIONS du micromètre.	λ.	ÉLÉMENT PROBABLE.	QUALITÉ des bandes.
24	681	Thulium.	Faible.
31	654	Erbium.	Faible.
69	540	Erbium.	Très faible.
78	523	Erbium.	Forte.
99	485	Erbium.	Forte.
115-120	45 -463	Thulium.	Faible.
123	451	Erbium.	Faible.

Fractions intermédiaires.

DIVISIONS du micro-mètre.	λ.	ÉLÉMENT probable	I.	II.	III.	IV.
24	681	Tm.	Faible, nette.	»	»	»
27,5	675	Er.	Faible.	Très faible.	Extrêm. faible.	»
31	654	Er.	Forte.	Forte.	Assez forte.	Assez forte.
34	640	Ho.	Faible.	Faible.	Assez forte.	Assez forte.
66	544	?	Très faible.	Extrêm. faible.	Douteuse.	»
69	540	Er.	Assez forte.	Assez forte.	Faible.	Assez faible.
71,6	536	Ho.	Assez f^te, nette.	Assez forte.	Assez forte.	Forte. Est. à dr.
78	523	Er.	Très forte. Est.	Très forte. Est.	Très forte. Est.	Forte. Est. à g.
97	489	?	Faible large.	Faible large.	Très faible.	Extrêm. faible.
99	485	Er.-Ho.	Forte, nette.	Forte. Est.	Très forte.	Forte, diffuse.
108	474	Dy.	Extrêm. faible.	Extrêm. faible.	Extrêm. faible.	Extrêm. faible.
117	461	Tm.	Douteuse.	»	»	»
129	451	Dy.-Er.	Forte, nette.	Très forte.	Très forte.	Extr. f^te large.

Ces mesures montrent dans quel sens s'effectuent les séparations par cette méthode.

En résumé, les éthylsulfates yttriques se déposent dans l'ordre suivant : yttrium, terbium, holmium-dysprosium, erbium-ytterbium.

Je poursuis cette recherche sur de grandes quantités de matière.

Je suis heureux de pouvoir remercier le comité de la fondation Elisabeth Thompson, qui a mis généreusement à ma disposition une certaine somme, grâce à laquelle j'ai pu faire ces recherches.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 88. — Sur la nature du didyme qui accompagne l'yttria provenant des sables monazités ; par M. G. URBAIN.

M. Boudouard a annoncé récemment qu'il avait séparé de l'yttria des sables monazités une terre de didyme peu soluble dans le sulfate potassique et présentant tous les caractères du neodyme.

J'ai indiqué dans une note précédente que les terres provenant des têtes de cristallisation des éthylsulfates yttriques entraînaient le didyme qui avait échappé à une élimination préalable des terres du groupe cérique par le sulfate de potasse.

J'ai éliminé ce didyme des têtes yttriques par de nouvelles précipitations par le sulfate potassique et j'ai observé que si le didyme ainsi obtenu présentait surtout les caractères du néodyme, il ne pouvait être identifié entièrement avec le néodyme et contenait une assez forte proportion de terres étrangères.

Le spectre de cette substance présentait outre les bandes du néodyme, les bandes de l'X de Soret, quelques bandes de l'erbium et du praséodyme. Toutefois ces bandes étaient très faibles.

Quelques fractionnements par le sulfate potassique en présence d'alcool ont mis en évidence la présence des terres du groupe terbique, et un fractionnement par l'ammoniaque en présence d'H^2O^2 a suffi pour caractériser la présence du cérium. Ainsi cette substance est en définitive très riche du néodyme et je confirme pleinement l'opinion de M. Boudouard lorsqu'il recommande cette nouvelle méthode comme devant donner des résultats plus expéditifs que la méthode de MM. Auer et Welsbach pour la préparation du néodyme.

Il est intéressant de remarquer que parmi les bandes du praseodyme que l'on peut observer dans cette matière riche en néodyme, la bande $\lambda = 469$ est nettement visible tandis que les bandes $\lambda = 444$ et $\lambda = 482$ sont douteuses. M. Demarçay (1) et MM. Krüss et Nilson (2) ont fait des observations analogues sur la variation d'intensité relative de ces bandes.

N° 89. — Sur le néodyme; par M. O. BOUDOUARD.

En 1885, M. Auer de Welsbach indiquait une méthode permettant de séparer le lanthane du didyme et de partager le didyme en praséodyme et en néodyme; cette méthode repose sur les différences de solubilité dans l'acide nitrique étendu des nitrates doubles de didyme et d'ammoniaque et de lanthane et d'ammoniaque (3).

En poursuivant mes recherches sur les terres yttriques qui ont déjà fait l'objet de deux mémoires (4), j'ai cherché à obtenir ces terres dans un état de pureté aussi parfait que possible. Pour les débarrasser des terres du groupe cérique qui peuvent les accompagner, un procédé consiste à employer le sulfate de potassium : les terres du groupe cérique donnent un sulfate double insoluble dans une solution saturée de sulfate alcalin; celles du groupe yttrique donnent un sulfate double soluble.

Des premiers essais m'avaient permis d'isoler une quantité très faible ($0^{gr},2692$) d'un oxyde dont le poids atomique était 142,7 et

(1) *Comptes rendus*, t. **104**, p. 580.
(2) *D. ch. G.*, t. **20**, p. 2134.
(3) *Mon. f. Ch.*, t. **6**, p. 477.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **19**, p. 227, 236.

dont les sels présentaient le spectre d'absorption du néodyme, tel qu'il a été décrit par M. Auer de Welsbach. Cet oxyde avait été obtenu de la manière suivante : les oxydes yttriques déjà purs sont transformés en sulfates, et la solution aqueuse de ces sulfates est additionnée de sulfate de potassium en excès; on laisse en contact pendant au moins 24 heures, et le sulfate double formé est recueilli sur filtre, puis décomposé à chaud par la soude. L'oxyde, après être complètement débarrassé d'alcali, est dissous dans l'acide nitrique, puis précipité par l'acide oxalique.

J'ai voulu voir si une nouvelle expérience viendrait confirmer ces données. Pour cela, 70 grammes d'oxydes yttriques ont subi le traitement indiqué plus haut, et j'ai pu isoler ainsi une certaine quantité d'un oxyde dont les solutions donnaient le spectre du néodyme, mais dont le poids atomique du métal correspondant était 157 (la formule de l'oxyde est supposée être M^2O^3) : 4gr,359 de sulfate anhydre donnèrent par calcination 2gr,6212 d'oxyde.

Le poids atomique du néodyme étant 141, d'après M. Auer de Welsbach, j'étais en présence d'une impureté, que je soupçonnais être du thorium. Pour éliminer ce thorium, j'ai traité la solution des sulfates par le sulfate de sodium : le sulfate double de thorium est en effet soluble dans une solution de sulfate alcalin, tandis que celui de néodyme est insoluble. Après avoir laissé en contact plus de 24 heures, j'ai séparé le sulfate double formé, et, par les procédés ordinaires, je l'ai amené à l'état d'oxalate, puis de sulfate.

L'analyse de ce sulfate a donné :

Sulfate anhydre employé	gr 2,758
Oxyde obtenu	1,605

Le poids atomique calculé pour le sesquioxyde est 143. L'oxyde obtenu après calcination est verdâtre; l'oxalate et le sulfate anhydre ont une couleur légèrement rosée. Le sulfate cristallisé est rose, et est moins soluble dans l'eau que le sel anhydre; cette solubilité est plus grande à froid qu'à chaud : ces propriétés relatives à la solubilité sont d'ailleurs communes à toutes les terres rares.

Le spectre d'absorption des solutions de cet oxyde (poids atomique = 143) est caractérisé par les longueurs d'onde suivantes :

591,5-584	ombre.
584-572	très intense.
523-519	intense.
512-508	faible.
480	très faible.
470	très faible.

J'ai pu comparer ce spectre à celui d'une solution de néodyme appartenant au laboratoire, et m'assurer qu'il y avait identité.

Je crois nécessaire de donner ici le spectre du didyme ancien et celui du praséodyme, afin que l'on puisse se rendre compte des différences caractéristiques :

Didyme ancien.

599,5-591,5	ombre.
591,5-571	très intense.
532,5-530,5	faible.
526,5-517	intense.
513-504	assez intense.
481,5-479,5	intense.
475	faible.
471-469,5	intense.

Praséodyme.

599,5-585	très intense.
585-580	ombre.
483-469,5	intense.
471-468	ombre diffuse.

Les raies très faibles (480 et 470) observées dans le spectre du néodyme sont très probablement dues à des traces de praséodyme.

Il résulte de cet ensemble de faits que le néodyme donne un sulfate double de potassium plus soluble que celui de praséodyme, ce qui permettrait une séparation peut-être plus rapide que la méthode des cristallisations fractionnées : je me propose d'appliquer à l'étude des sels de didyme ce procédé fondé sur la solubilité relative des sulfates doubles alcalins.

N° 90. — Combinaison obtenue avec l'azotate de mercure et le triméthylcarbinol; par M. G. DENIGÈS.

L'étude d'une réaction des azotites (1), fondée sur la coloration que donne le réactif de Millon avec les phénols, ayant appelé mon attention sur les combinaisons mercuro-phénoliques, je me suis demandé si les alcools tertiaires, qui par tant de points se rattachent aux phénols, ne fourniraient pas des composés du même ordre permettant peut-être la diagnose facile de ces alcools, problème encore incomplètement résolu.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1er octobre 1895.

A la suite d'expériences variées, j'ai pu isoler une combinaison obtenue avec l'azotate mercurique et le triméthylcarbinol, mais je n'ai pu préparer de composés correspondants avec les autres alcools tertiaires que j'ai étudiés.

J'ai été plus heureux avec le sulfate mercurique qui, en solution fortement acide, s'est montré un réactif beaucoup plus général et est entré en combinaison avec ces divers alcools ou, *plutôt, avec les carbures éthyléniques qui en dérivent par déshydratation.* J'étudierai ultérieurement ces derniers dérivés, ne m'occupant dans cette note que de la combinaison fournie par l'azotate de mercure.

Azotate mercuroso-mercurique diméthyléthylénique. — Ce corps se prépare de la façon suivante : on met dans un matras d'un litre 20 grammes d'oxyde mercurique, 100 cc. d'eau et, en agitant constamment, on ajoute peu à peu 40 cc. d'acide azotique pur puis, après dissolution, on verse dans le matras 400 cc. d'eau; on filtre, s'il y a lieu, on ajoute au liquide clair 2 cc. de triméthylcarbinol et on porte à l'ébullition qu'on maintient quelques minutes.

Déjà, vers 60-65°, il commence à se faire dans la masse un trouble jaunâtre qui fait place, à l'ébullition, à un précipité très abondant, cohérent et de couleur orangé. On projette le mélange dans deux à trois litres d'eau chaude, on laisse déposer, on décante, on lave par décantation, on recueille sur un filtre, on lave encore et, après égouttage, on étale la substance sur des plaques poreuses.

On achève la dessiccation sur l'acide sulfurique à l'abri de la lumière et on conserve, dans un flacon placé dans un étui métallique, le produit obtenu qui, sans cette précaution, noircirait sous l'action solaire, même dans des flacons en verre jaune.

Cette substance a fourni à l'analyse :

	cc
Volume de bioxyde d'azote, recueilli à 22° et à la pression de 768 mm. avec $0^{gr},600$ de matière........................	34,20
Volume du même gaz, recueilli dans les mêmes conditions de température et de pression avec 5 cc. d'une solution d'azotate de potassium correspondant pour 5 cc. à $0^{gr},10$ de AzO^3H....	35,20

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $(AzO^3)^2Hg^3.C^4H^8$.
Azote nitrique en AzO^3H.......	16.17	16.15

d'autre part le dosage du métal a fourni :

	Trouvé.	Calculé.
Mercure......................	77.38	76.92

La combustion de ce corps, facilement explosif, doit être pratiquée avec beaucoup de précaution. Elle a donné, trouvé : C, 5.87; H, 1.11 — calculé : C, 6.15; H, 1.03.

On peut encore réaliser aisément le dosage de la matière organique qu'il renferme, en utilisant la propriété qu'il possède de donner un dégagement de butylène par ClH et en se servant, pour mesurer le gaz, d'un appareil à déplacement d'air, tel qu'un appareil à urée, à récepteurs et générateurs distincts, ce dernier étant plongé dans un bain d'eau à 70°.

On a ainsi obtenu, corrections faites, 6,73 0/0 de butylène ; la formule $(AzO^3)^2Hg^3.C^4H^8$ exigeant 7,18 0/0 de ce corps, répond bien aux résultats fournis par l'analyse.

Propriétés. — Le corps obtenu détone par le choc et par élévation de température (vers 80°). Traité par ClH, il fait effervescence comme un carbonate en dégageant du diméthyléthylène dissymétrique et en donnant un résidu formé de chlorures mercureux et mercurique; le premier de ces corps disparaît à chaud, par suite de la présence d'acide azotique.

Le composé décrit n'est pas attaqué à froid par les alcalis caustiques; après quelques instants d'ébullition il donne, avec ces réactifs, un précipité brun qui, dissous dans ClH, après lavage, se comporte comme un mélange d'oxydes mercureux et mercurique.

Ces diverses réactions indiquent, d'une part, qu'il renferme le mercure sous deux états (au maximum et au minimum), d'autre part, qu'il contient les éléments non du triméthylcarbinol mais du carbure éthylénique qui en dérive par déshydratation. Ce fait est confirmé par la possibilité d'obtenir la même combinaison mercurique en faisant passer du diméthyléthylène dissymétrique dans la solution chaude d'azotate mercurique précédemment indiquée.

Dans ce dernier cas, comme avec l'alcool butylique tertiaire lui-même, les eaux-mères de la préparation précipitent abondamment par ClH par suite de la présence d'azotate mercureux ayant pris naissance par réduction de l'azotate mercurique sous l'influence d'une partie des dérivés butyliques qui se sont oxydés durant l'opération.

D'ailleurs ce phénomène secondaire ne se produit que sur un quart environ de la substance mise en œuvre et on obtient environ, en azotate de mercure et de butylène, huit fois environ le poids de l'alcool tertiaire employé :

La formule $\begin{matrix} AzO^3Hg \\ AzO^3Hg^2 \end{matrix}\!\!>C^4H^8$ rend compte des résultats expéri-

mentaux qui viennent d'être exposés et fait, de ce corps, un azotate mercuroso-mercurique diméthyléthylénique.

Applications. — La facile formation de ce composé permet de déceler de très faibles quantités de triméthylcarbinol et de diméthyléthylène. De plus, elle peut aussi servir à caractériser l'alcool isobutylique soit en chauffant ce corps avec son poids d'acide sulfurique et 60 0/0 de sulfate de potassium, puis faisant passer les vapeurs produites dans le réactif mercurique chauffé, soit en chauffant, jusqu'à ébullition, 2 gouttes d'alcool isobutylique avec 1 goutte d'acide sulfurique, ajoutant 1/2 à 1 cc. d'eau et faisant agir la solution obtenue sur le double de son volume de la solution chaude d'azotate mercurique.

N° 91. — Sur la préparation et l'éthérification de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique; par **M. E.-E. BLAISE.**

L'acide camphorique présente, au point de vue de l'éthérification, des particularités remarquables qui ont été mises en évidence par M. Friedel : c'est ainsi que, par éthérification directe, en présence d'acide chlorhydrique, on obtient qu'un monoéther, facilement saponifiable, tandis que, par saponification du diéther, on obtient un éther acide qui résiste à la saponification. M. Haller a montré, d'autre part, qu'il existe un camphorate acide de bornyle fournissant un sel de sodium décomposable par l'acide carbonique.

Il y avait intérêt à rechercher si certains acides gras bibasiques, ne présentaient pas des particularités analogues, ce qui aurait confirmé l'existence de deux carboxyles dans l'acide camphorique, alors que M. Friedel attribue à cet acide la constitution d'un acide alcool.

Mes premières recherches ont porté sur l'éthérification de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique.

Cet acide a été obtenu par action de bromo-isobutyrate d'éthyle sur le malonate d'éthyle sodé, saponification de l'éther obtenu et décomposition par la chaleur de l'acide tricarboxylé ainsi formé. On obtient ainsi, fait déjà connu, un mélange d'acide diméthylsuccinique et d'acide α-méthylglutarique. Cela tient non pas à la présence d'éther β-bromé dans l'éther α-bromobutyrique, mais à ce que le malonate sodé transforme ce dernier en éther β-méthylacrylique qui, par condensation avec le malonate d'éthyle sodé, fournit un éther tricarboxylé correspondant à l'acide α-méthylglutarique. En effet, on améliore considérablement le rendement en dérivé succinique en opérant non plus dans l'alcool, mais dans le xylène.

L'étude de l'éthérification a été conduite de la manière suivante : on additionne l'acide de dix fois son poids d'alcool absolu, renfermant 1 0/0 d'acide chlorhydrique; on chauffe à reflux, au bain-marie, pendant des temps variables, on refroidit rapidement, on additionne d'hélianthine et de phtaléïne, puis on ajoute goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, une solution titrée d'éthylate de sodium. La liqueur rouge passe au jaune d'or lorsque l'acide chlorhydrique est neutralisé, et le volume d'éthylate alcalin qu'on ajoute alors, jusqu'à apparition de la coloration rouge de la phtaléïne, mesure l'acidité organique. On distille l'alcool au bain-marie, dans le vide, en ayant soin de surmonter le ballon d'un tube à deux boules pour éviter tout entraînement de l'éther. Le résidu est redissous dans l'eau et épuisé cinq fois par son volume d'éther de pétrole. On évapore ce solvant après l'avoir séché sur le sulfate de sodium anhydre; le résidu, chauffé à 180° pour éliminer toute trace d'éther de pétrole, représente l'éther neutre formé dans la réaction.

Si Π représente le poids de soude correspondant à l'acidité organique, P le poids d'acide employé, et p le poids de l'éther neutre, l'acide libre X, et l'éther acide Y sont donnés par les équations :

$$X = 1{,}82\Pi - 0{,}99P + 0{,}72p,$$
$$Y = 2{,}38P - 1{,}72p - 2{,}11\Pi.$$

pour l'acide diméthylsuccinique.

Les expériences ont été effectuées comparativement sur l'acide succinique et sur l'acide diméthylsuccinique, elles ont fourni les résultats suivants, chaque essai portant sur 5 gr. d'acide.

Acide succinique.

Durée de la réaction.	Ether neutre.	Ether acide.	Acide libre.
10 minutes............	6.36	1.57	»
20 —	6.59	0.99	»
30 —	6.86	0.54	»

Acide diméthylsuccinique.

Durée de la réaction.	Ether neutre.	Ether acide.	Acide libre.
10 minutes............	0.49	3.34	1.82
20 —	1.27	3.68	0.98
30 —	2.19	3.23	0.68

Dans le cas de l'acide succinique, on obtient pour l'acide libre des nombres légèrement négatifs (—0,05 à —0,15), ce qui tient à ce que p est toujours un peu faible, l'éther neutre ne pouvant être séparé totalement, et l'on peut admettre qu'il n'existe pas d'acide libre. Ces résultats montrent :

1° Que, même dans le cas de l'acide succinique, les deux carbo-

xyles ne sont pas éthérifiés simultanément; il semble que les deux fonctions acides augmentent mutuellement leur propre acidité, et que, lorsque l'une d'elles est neutralisée par éthérification, l'autre devienne moins facilement éthérifiable;

2° Que, lorsque la molécule est dissymétrique, les deux fonctions acides ont une valeur très différente, le carboxyle tertiaire s'éthérifiait beaucoup plus difficilement que le carboxyle primaire;

3° Qu'on peut, en suivant cette méthode, déterminer avec facilité si la molécule d'un acide succinique substitué est symétrique ou dissymétrique; dans le premier cas le rapport $\frac{\text{Ether acide}}{\text{Ether neutre}}$ est inférieur à l'unité; il lui est très supérieur dans le second;

4° Qu'il n'y a pas de rapport constant entre les poids de l'éther acide et de l'éther neutre formés aux divers moments de la réaction; les courbes représentatives des vitesses d'éthérification de ces deux fonctions ne sont donc pas semblables et atteignent leur maximum en des temps différents.

Si d'autre part, l'éthérification est effectuée à l'aide d'alcool renfermant 3 0/0 d'acide chlorhydrique, et si on la prolonge pendant deux heures, on obtient, pour l'acide succinique, 92 0/0 d'éther neutre, et pour l'acide diméthylé 86 0/0 de l'éther correspondant. Il n'y a donc pas une différence bien notable dans les limites d'éthérification. Enfin, il m'a été impossible de constater dans la saponification des éthers des particularités analogues à celles que présente l'acide camphorique.

On voit donc apparaître des différences considérables dans les vitesses d'éthérification des deux fonctions acides de l'acide diméthylsuccinique, et l'on comprend que dans une molécule plus complexe, comme celle de l'acide camphorique, ces différences puissent s'accentuer; mais jusqu'au jour où l'on aura obtenu un acide bibasique présentant les particularités de l'acide camphorique, la formule présentée par M. Friedel conservera toute sa valeur.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique
de la Faculté des sciences.)

N° 92. — Action de l'aniline et de la phénylcarbimide sur des acides cétoniques de la série $C^nH^{2n-10}O^3$; par M. T. KLOBB.

Ainsi que l'a établi M. Haller dans une série de mémoires (1), la phénylcarbimide attaque les acides carboxyliques en donnant, soit

(1) Haller, *Comptes rendus*, 1892, 1893, 1895.

un anhydride acide, soit une anilide, suivant la température à laquelle on opère :

$$(1)\quad 2(R.CO^2H) + 2(CO{=}Az\text{-}C^6H^5) = \begin{matrix}R\text{-}CO\\R\text{-}CO\end{matrix}{>}O + CO{<}\begin{matrix}AzHC^6H^5\\AzHC^6H^5\end{matrix} + CO^2,$$

$$(2)\quad \begin{matrix}R\text{-}CO\\R\text{-}CO\end{matrix}{>}O + CO{<}\begin{matrix}AzHC^6H^5\\AzHC^6H^5\end{matrix} = 2(R.CO.AzHC^6H^5) + CO^2.$$

M. Haller a montré que cette réaction était absolument générale, et a même pu, grâce à elle, prouver l'existence de 2 groupes carboxyles dans certains dérivés dont la fonction acide bibasique paraissaitdo uteuse, comme l'acide camphorique.

En traitant par ce réactif des acides γ-cétoniques, j'ai obtenu, non seulement les anhydrides et anilides prévus par la théorie, mais des corps nouveaux qui dérivent de ces anilides par soustraction d'eau.

Action de la phénylcarbimide sur l'acide phénylbutanonoique-4 (β-benzoylpropionique) $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$.

Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe 10 gr. d'acide bien pulvérisé (1) avec 6gr,7 de phénylcarbimide. A 60°, il commence à se dégager de l'acide carbonique, la masse se fluidifie, puis la réaction s'achève très vivement à 90-100° et le tout s'épaissit en se colorant en jaune. Cette première phase correspond à la formation de l'anhydride acide. On reprend le contenu du ballon par du benzène chaud qui laisse la diphénylurée insoluble; par addition de ligroïne au liquide filtré, il se dépose des feuillets peu colorés qui, après deux nouvelles cristallisations dans le même mélange, sont tout à fait blancs, c'est de l'acide primitif qui a échappé à la réaction et qu'on reconnaît à son point de fusion de 115°-116° ; enfin l'anhydride, très soluble dans la ligroïne, se sépare en dernier lieu et constitue une masse visqueuse, odorante, jaune.

Sa nature d'anhydride est établie suffisamment, car, par ébullition prolongée avec de l'eau, il se transforme intégralement en acide phényl-butanonoïque incolore et cristallisé.

M. Fittig (2), en traitant l'acide phényl-butanonoïque par l'anhydride acétique, vient d'obtenir la phénylcrotolactone

$$C^6H^5\text{-}\underset{\lfloor_______O_______\rfloor}{C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO}$$

(1) On a préparé cet acide par le procédé Bürcker (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 582)

(2) *Annales de Liebig*, t. 299, p. 17.

déjà préparée par Biedermann (1) et par V. Pechmann (2) qui lui attribuaient une constitution différente. Cette olide est cristallisée et fond à 91-92°; elle est donc bien différente de l'anhydride que donne la phénylcarbimide et qui est vraisemblablement, l'anhydride normal

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO \\ C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO \end{matrix} > O.$$

D'ailleurs M. Fittig a observé aussi la production d'une substance jaune, à odeur aromatique agréable, lors de la préparation de l'olide.

Si, au lieu d'arrêter l'expérience quand on a atteint la température de 90-100°, on continue à chauffer, un nouveau dégagement d'acide carbonique s'observe vers 160-170° et devient très actif vers 200°, en même temps qu'il distille un peu d'aniline; quant la réaction s'est calmée, on laisse refroidir. La contenu du ballon est alors transparent, d'un jaune brun, très épais, presque solide. Pour le faire cristalliser, on l'humecte d'un peu d'alcool et on abandonne pendant quelques jours à la température ambiante. On arrive plus rapidement au but en ajoutant 50 à 100 gr. d'alcool et chauffant le tout au bain-marie pendant 2 heures. Après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant 24 heures, on chauffe de nouveau, on filtre bouillant pour séparer une poudre cristalline rouge-jaune orangé, peu soluble, et le liquide filtré est mis à évaporer à siccité sous cloche. Le corps jaune resté sur filtre est purifié par des cristallisations successives dans une grande quantité d'alcool bouillant et se dépose alors en fines aiguilles jaunes, fusibles à 195°. C'est le produit principal de la réaction. Le résidu de l'évaporation de l'alcool contient, dans certaines opérations, de l'anilide $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COAzHC^6H^5$ qu'on en peut retirer par des cristallisations répétées dans le benzène. Le rendement en anilide est d'ailleurs très variable et il m'a semblé qu'il devenait minimum, ou même nul, lorsque le chauffage était conduit très rapidement.

On peut augmenter le rendement en corps jaune en prenant 2 mol. de phénylcarbimide par mol. d'acide, et alors il ne se forme plus d'anilide. 11gr,5 d'acide ont donné ainsi 10gr,5 de produit de premier jet.

Action de l'aniline.

Les mêmes composés prennent naissance lorsqu'on chauffe l'acide avec la quantité théorique d'aniline en tube scellé, à 150-

(1) *Berichte*, t. 24, p. 4077.
(2) *Berichte*, t. 15, p. 889.

170°. Avec 12gr,5 d'acide et 8 gr. d'aniline, la réaction était terminée en moins de 4 heures. Par refroidissement, le contenu du tube cristallise rapidement; on le chauffe au bain-marie pendant quelques heures avec une petite quantité d'alcool et on sépare le corps jaune comme ci-dessus. L'eau-mère alcoolique dépose de l'anilide impure et colorée, qu'il est très difficile d'obtenir blanche; on n'y arrive que par des cristallisations répétées dans le benzène, ce qui entraîne de grandes pertes de matière. Le rendement en anilide est cependant satisfaisant; 22 gr. d'acide en ont donné 14gr,5.

Anilide C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-COAzHC^6H^5. — Quel que soit son mode de préparation, ce composé se sépare du benzène bouillant en petits feuillets légers, et de l'alcool en grandes lames plates terminées par des biseaux; il fond à 145° et se sublime à une température plus élevée en se colorant en rouge violet. Très soluble dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme, il est insoluble dans la ligroïne.

Son analyse a donné :

$$C = 75.45, \qquad H = 6.18, \qquad Az = 5.89 \text{ (Dumas)}.$$

Théorie :

$$C = 75.88, \qquad H = 5.92, \qquad Az = 5.53.$$

Chauffée avec HCl fumant en tube scellé, à 100°, cette anilide se dédouble quantitativement en acide phényl-butanonoïque qu'on a isolé avec son point de fusion, et aniline, reconnaissable à ses réactions colorées.

Biedermann (1), en traitant par l'aniline l'olide de l'acide phényl-α-oxycrotonique, a obtenu une anilide fusible à 150°.

$$C^6H^5\text{-CH=CH-}\underbrace{\text{CH-CO}}_{O} + AzH^2C^6H^5 = C^6H^5\text{-CH=CH-CH(OH)-COAzH}C^6H^5$$

Or, M. Fittig (2) vient de démontrer que l'acide dont était parti Biedermann et qui, d'après son mode de formation (action de HCl sur la cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique) devait être de l'acide phényl-α-oxycrotonique, n'était autre, en réalité, que l'acide phényl-butanonoïque, par suite d'une transposition moléculaire tout à fait inattendue.

$$C^6H^5\text{-CH=CH-CH(OH)-}CO^2H \longrightarrow C^6H^5\text{-CO-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H.$$

(1) *Berichte, loc, cit.*
(2) Fittig, *loc. cit.*

Il s'ensuivrait que l'anilide de Biedermann est identique avec celle que je viens de décrire.

Corps jaune $C^{32}H^{26}Az^{2}O^{2}$. — Cristallisé au sein de l'alcool bouillant, il se dépose en fines aiguilles courtes et formant un feutrage très léger. Très soluble dans le benzène chaud, il se dissout aussi dans le chloroforme, l'éther et l'acétone bouillants, mais cristallise mal par évaporation de ces dissolvants. Dans l'alcool froid, il se dissout à peine. La couleur varie du jaune au rouge orangé : souvent, en effet, les cristaux retiennent énergiquement une petite proportion d'une matière étrangère dont on ne peut les débarrasser que par un grand nombre de cristallisations. Le point de fusion, qui n'était d'abord que de 188°, s'élève finalement jusqu'à 195°. Chauffée au delà, la substance se décompose en charbonnant partiellement. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans changement de coloration ; l'eau précipite de cette dissolution le corps primitif.

Dans la potasse alcoolique, elle se dissout, surtout à chaud, en absorbant l'oxygène de l'air et en se colorant en brun ; au bout de quelques jours, on peut extraire de la solution, qui exhale nettement l'odeur de la phényl-carbylamine, une substance blanche cristallisée, fondant vers 245°.

L'analyse a donné les nombres suivants :

$$C = 81.15, \qquad H = 5.85, \qquad Az = 6.15 \text{ (Dumas)}.$$

Ces chiffres correspondent à la formule brute de l'anilide, moins une molécule d'eau :

$$C^{16}H^{15}AzO^{2} - H^{2}O = C^{16}H^{13}AzO$$

qui exige :

$$C = 81.71, \qquad H = 5.53, \qquad Az = 5.95.$$

Si l'on admet que dans cette réaction, l'acide phényl-butanonoïque prend d'abord la forme énolique, comme dans le cas déjà cité de la réaction étudiée par M. Fittig (1), on peut concevoir la série des transformations suivantes :

(1) $C^{6}H^{5}\text{-}CO\text{-}CH^{2}\text{-}CH^{2}\text{-}CO\text{-}AzHC^{6}H^{5}$

(2) $C^{6}H^{5}\text{-}C(OH){=}CH\text{-}CH^{2}\text{-}CO\text{-}AzHC^{6}H^{5}$,

(3) $C^{6}H^{5}\text{-}\underline{C{=}CH\text{-}CH^{2}\text{-}CO\text{-}Az}\text{-}C^{6}H^{5}$.

Pour corroborer cette manière de voir, j'ai fait réagir sur l'ani-

(1) *Loc. cit.*

lide d'autres agents déshydratants. L'acide sulfurique concentré n'a donné qu'un résultat négatif; le liquide se colore en brun noir et l'éther extrait de la solution des cristaux blancs qui n'ont pas été examinés. En revanche, le chlorure d'acétyle conduit au but cherché. Si l'on enferme poids égaux de chlorure et d'anilide en tube scellé, la dissolution se fait progressivement à froid, et le tout se colore en rouge orangé ; en 48 heures, avec 5 gr. de substance environ, la réaction est terminée et il reste un liquide coloré très visqueux. On traite le contenu du tube par l'alcool bouillant et on abandonne pendant un ou deux jours le mélange à lui-même ; il se dépose des aiguilles jaunes qui, après recristallisation, ont été identifiées par l'analyse et par leur point de fusion. A chaud, et avec un excès de chlorure d'acétyle, il y a décomposition et formation de produits bruns.

Il semblerait donc que la réaction se fasse bien suivant le schéma (3).

Mais la détermination du poids moléculaire a montré qu'on doit attribuer au corps formé une formule double. Deux essais cryoscopiques dans le phénol ont en effet donné les chiffres suivants :

I. Substance $0^{gr},9631$, Phénol 28.72, $t - t' = 0^{\circ},543$
d'où $M = 469$.

II. Substance $1^{gr},5493$, Phénol 29.95, $t - t' = 0^{\circ},85$
d'où $M = 462$.

La formule $C^{32}H^{26}Az^2O^2$ correspond à 470. Nous reviendrons tout à l'heure sur la constitution de ce dérivé.

Action de la phénylcarbimide sur l'acide phényl-méthyl-butanonoïque- (α-méthyl-β-benzoyl-propionique) $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H$

Il était intéressant de voir si d'autres acides γ-cétoniques donneraient des dérivés semblables. Dans ce but j'ai choisi d'abord $C^{11}H^{12}O^3$ dont j'ai indiqué ailleurs la préparation (1).

Si on chauffe molécules égales des deux corps à une température qui ne dépasse pas 100°, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique soit terminé, on peut isoler du mélange refroidi, en le traitant successivement par du benzène et de la ligroïne : 1°) De la diphénylurée symétrique. 2°) De l'acide primitif non entré

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 408.

en réaction, reconnaissable à son point de fusion de 136°. 3°) Une substance visqueuse, vert pâle, d'une odeur aromatique agréable qui représente sans doute l'anhydride d'acide. Si l'on continue à chauffer au delà de 100° pour provoquer la formation de l'anilide, on observe un nouveau dégagement de CO^2 vers 180°; on s'arrête vers 200°. Après refroidissement le contenu du ballon est à peine coloré, transparent et épais, et des aiguilles en tapissent les parois supérieures. On fait digérer au bain-marie avec quatre ou cinq fois son poids d'alcool et on abandonne le mélange à lui-même pendant un ou deux jours.

Par évaporation spontanée l'alcool laisse des croûtes cristallines imprégnées d'une substance visqueuse, qu'on purifie en les reprenant par le même dissolvant chaud. Il se dépose à la fois des aiguilles et de gros cristaux prismatiques courts, d'apparence hexagonale, qu'on peut séparer par le benzène à chaud; ce solvant s'empare des gros cristaux et laisse les aiguilles qui ne sont autre chose qu'un peu de diphénylurée. Le produit de l'évaporation du benzène est purifié par des cristallisations dans l'alcool ordinaire ou mieux l'alcool méthylique.

1.5-diphényl, 3-méthylpyrrolone. — L'analyse montre que le dérivé ainsi préparé représente, non pas l'anilide, mais un produit de déshydration de cette dernière :

$$C^{17}H^{17}AzO^2 - H^2O = C^{17}H^{15}AzO.$$

Voici les chiffres trouvés :

C = 81.87, H = 6.27, Az = 5.60 (Dumas).

La théorie exige :

C = 81.92, H = 6.01, Az = 5.62.

J'ai déterminé la grandeur moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

Substance 1gr,3592, Benzène 27.64, $t - t' = 0°,995$

d'où M = 240.

La formule :

$$C^6H^5\text{-}C{=}CH\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}Az\text{-}C^6H^5.$$

(les atomes C et Az étant reliés en cycle)

correspond à 249.

On sait que le nom de pyrrolone a été attribué par MM. Japp et Klingemann (1) au noyau non encore isolé

$$\begin{array}{c} (3)\ CH^2\text{-}CH\ (4) \\ (2)\ CO \quad CH\ (5) \\ AzH \\ (1) \end{array}$$

qui ne diffère de la pyrrolidone de Gabriel (2) que par deux atomes d'hydrogène en moins. En traitant par de l'ammoniaque alcoolique la γ-lactone de l'acide diphényl-benzoyl-propionique ils ont obtenu une triphénylpyrrolone

$$\begin{array}{c} (C^6H^5)^2C\text{—}CH \\ CO \quad C.C^6H^5 \\ O \end{array} + AzH^3 = H^2O + \begin{array}{c} (C^6H^5)^2C\text{—}CH \\ CO \quad C.C^6H^5 \\ AzH \end{array}.$$

En remplaçant l'ammoniaque par des amines, il se forme des méthyl, éthyl... triphénylpyrrolones.

D'après cela le dérivé $C^{17}H^{15}AzO$ devient de la 1-5-diphényl. 3-méthylpyrrolone

$$\begin{array}{c} CH^3.CH\text{-}CH \\ CO \quad C.C^6H^5 \\ AzC^6H^5 \end{array}.$$

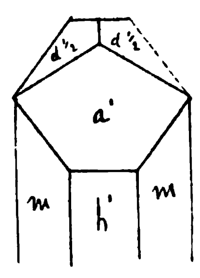
Cette substance cristallise en prismes incolores fusibles à 128°-130° et se sublimant sans décomposition, très solubles dans l'alcool l'acide acétique, la benzène ; les cristaux formés au sein de ce solvant retiennent du benzène de cristallisation. Du sein de l'alcool elle se dépose en beaux cristaux déterminables, appartenant au système clinorhombique.

C'est un prisme de MM = 106° 10′ dont la hauteur $\left(\frac{h}{b}\right)_a = 0,41041$ et l'angle $\gamma = ph^1 = 91°23'$. En choisissant des coordonnées aussi rectangulaires que possible (3) la notation devient : $m^1, h, g^1, a^1, d^{1/2}$.

(1) *Chemical Society Transact.*, t. **57**, p. 662.
(2) *Berichte*, t. **22**, p. 3338.
(3) Wyrouboff, *Traité de cristallographie.*

Voici le tableau des angles :

	Trouvé.	Calculé.
mm	»	106°10
mg^1	143°20	143,05
* mh^1	126,55	»
$a^1 h^1$	116,04	»
$d^{1/2} m$	132,00	131,25
$d^{1/2} a^1$	118,30	118,59
m	105,00	105,19
^{2}	116,45	»



Dans la plupart des cristaux, les faces a^1, m et h^1 existant seules, on a des sables hexagonales aplaties suivant a^1. Le biseau $d^{1/2}$ est rarement bien étendu ; quant aux faces g^1, elles sont toujours linéaires. Les plus beaux cristaux se forment par évaporation lente dans l'alcool ; ils sont souvent striés et les angles étant sujets à quelque variation on a pris comme valeurs fondamentales les moyennes d'un grand nombre de cristaux.

En présence de la potasse alcoolique à froid, la méthyldiphénylpyrrolone n'attire pas l'oxygène de l'air comme le corps jaune et elle se dépose sans altération par évaporation. L'anhydride acétique à 150° n'a pas d'action. Sous l'influence de HCl fumant la chaîne se rouvre et on regénère l'acide primitif et l'aniline. On a chauffé 1 gramme de pyrrolone avec 20 cc. HCl fumant pendant quatre heures à 100° en tube scellé. Après refroidissement, le contenu du tube, resté incolore, était pris en une masse de fines aiguilles, qui essorées et recristallisées dans l'eau bouillante, ont été identifiées ; leur point de fusion 135-136°, est bien celui de l'acide phénylméthylbutanonoïque. Dans le liquide acide on a caractérisé l'aniline par la réaction de l'hypochlorite de chaux.

Il serait intéressant de voir si la triphényl-pyrrolone de Japp et Klingemann, régénère, elle aussi, par rupture du noyau, de

l'acide diphénylbenzoylpropionique et de l'ammoniaque :

$$\begin{array}{l}(C^6H^5)^2C\text{—}CH \\ \quad | \qquad \| \\ \quad CO \quad C.C^6H^5 \\ \qquad \diagdown \; \diagup \\ \qquad AzH\end{array} + H^2O = AzH^3 + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C(C^6H^5)^2\text{-}CO^2H.$$

Je me propose de faire cet essai, ainsi que d'autres, en vue de pousser plus loin la comparaison entre les deux dérivés.

Anilide $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$. — On a vu plus haut que la phénylcarbimide ne donne pas d'anilide, mais seulement de la pyrrolone. Pour préparer ce corps j'ai chauffé en tube scellé pendant trois heures 6gr, 90 d'acide et 3, 45 d'aniline. Après refroidissement le contenu du tube cristallise rapidement par addition d'un peu d'alcool. On reprend le tout par l'alcool bouillant et on abandonne quelques jours; il se sépare des aiguilles très blanches en même temps que de gros cristaux de pyrrolone.

On sépare ces deux corps par des cristallisations dans le benzène : les aiguilles étant peu solubles dans ce véhicule froid se déposent les premières, tandis que la pyrrolone reste dissoute. Après purification dans le benzène bouillant on obtient finalement des aiguilles fusibles à 188-190° et se sublimant sans décomposition. Je n'en ai qu'une seule analyse, assez médiocre, qu'on n'a pu répéter faute de matière. Trouvé : C, 75.63; H, 6.93 — théorie : C, 76.40; H, 6.36.

Constitution du corps $C^{32}H^{26}Az^2O^2$. En rapprochant les faits qui précèdent on peut trouver une formule de constitution probable pour ce dérivé. — L'analyse nous apprenant qu'il se forme par soustraction de deux mol. d'eau à deux mol. d'anilide, on pourrait d'abord lui attribuer une formule symétrique telle que :

$$\begin{array}{r}C^6H^5\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}COAzHC^6H^5 \\ \| \qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad \\ C^6H^5AzH\text{-}CO\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}C^6H^5\qquad\end{array},$$

mais on voit que cette formule correspond à une nouvelle chaîne formée hexagonale qui devrait être très stable, au moins en présence de HCl bouillant. Or, il n'en est rien. Chauffé en tube scellé avec HCl fumant à 150° le corps jaune donne, outre une certaine quantité de résine, de l'acide phényl-butanonoïque, et de l'aniline, se dédoublant ainsi comme l'anilide elle-même.

D'un autre côté, comme l'acide $C^{11}H^{12}O^3$ ne donne pas de dérivé coloré semblable, mais seulement une pyrrolone, il faut admettre que l'une au moins des 2 mol. d'eau, s'élimine aux dépens des

2 atomes d'hydrogène d'un même groupe CH^2, et que ce groupe CH^2 est celui qui est en position α par rapport au groupe $COAzHC^6H^5$. On arrive ainsi à la formule suivante :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad C^6H^5\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad \| \\ C^6H^5\text{-}\underline{C{=}CH\text{-}C\text{-}CO\text{-}Az}\text{-}C^6H^5 \end{array}.$$

Si, en effet, la liaison entre les 2 molécules d'anilide ne peut se faire que de cette façon, on comprend qu'elle ne soit pas possible dans le cas d'un acide substitué tel que $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(R)\text{-}CO^2H$, puisqu'il n'y a plus qu'un seul atome d'hydrogène disponible dans le groupe en α.

J'adopterai donc provisoirement le schéma ci-dessus.

Au moment de terminer ce travail j'ai eu connaissance d'un mémoire de M. Max Kugel (1), dans lequel cet auteur a étudié l'action de l'ammoniaque alcoolique sur les éthers de l'acide phényl-butanonoïque.

Il se forme deux corps colorés dont la formule brute est $C^{10}H^9AzO$. et $C^{10}H^7AzO$. M. Kugel attribue au premier la constitution

$$C^6H^5\text{-}\underline{C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}AzH}$$

mais il n'a pu en prendre le poids moléculaire. Comme ce corps cristallise en prismes jaune orangé, il est très probable qu'il a une molécule double et qu'il est l'analogue du corps $C^{32}H^{26}Az^2O^2$. Peut-être pourra-t-on l'obtenir par réaction de l'ammoniaque alcoolique sur la phénylcrotolactone ; Biedermann, il est vrai, n'a isolé, dans ces conditions, que l'amide $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COAzH^2$; c'est un point qui serait à examiner en variant les conditions de l'expérience.

N° 93. — Sur quelques expériences intéressant la synthèse de l'estragol et des essences allyliques ; par M. Ch. MOUREU.

On représente l'estragol par la formule de constitution suivante $C^6H^4{<}{}^{CH^2\text{-}CH{=}CH^2\ (1)}_{OCH^3\ (4)}$, qui fait de ce composé un allylanisol, et qui repose sur la propriété que possède l'estragol d'être trans-

(1) *Annales de Liebig*, t. 299, p. 50.

formé en anéthol $C^6H^4<\begin{matrix}CH=CH-CH^3 \\ OCH^3\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}$ par la potasse alcoolique (Grimaux), avec élévation normale du point d'ébullition, de 216° à 232°.

J'ai cherché à établir cette constitution par synthèse directe, en partant d'un dérivé allylique. Bien que je n'y sois pas parvenu, je crois utile de faire connaître les résultats des expériences que j'ai effectuées dans ce but.

J'ai tout d'abord songé à appliquer la réaction découverte antérieurement à propos de l'eugénol (1).

Nous avons chauffé, M. Tardy et moi, à la température du bain-marie, de l'iodure d'allyle et de l'anisol en présence de poudre de zinc. Une réaction violente se déclare aussitôt. Il y a apparition de vapeurs d'iode, et de l'iodure de méthyle, de l'anisol, du phénol, et un mélange de divers autres composés passent à la distillation. Si, après traitement par la soude étendue de l'ensemble des produits distillés, on les soumet à la distillation fractionnée, on recueille entre 200° et 210°, un produit liquide, renfermant encore des traces d'iode, et dont la composition élémentaire s'écarte sensiblement de celle de l'estragol. Il est curieux de voir la réaction de l'iodure d'allyle et de la poudre de zinc, si nette et si facile à pratiquer avec le vératrol, qui contient, il est vrai, deux groupements méthoxyles, échouer complètement dans le cas de l'anisol, qui n'en renferme qu'un. Deux méthoxyles dans la même molécule sont capables de saturer l'acide iodhydrique qui s'élimine ; un seul n'y suffit pas.

On n'arrive pas davantage au résultat cherché en faisant réagir, le chlorure, le bromure, ou l'iodure d'allyle, sur le para-iodoanisol ou le parabromanisol en présence de sodium et d'éther desséché. Dans ces différents cas, on observe, à la vérité, une réaction qui se déclare spontanément, mais elle est complexe, et il ne se forme pas trace d'estragol.

Je me suis alors adressé à la réaction classique de MM. Friedel et Crafts, basée sur les curieuses propriétés du chlorure d'aluminium. Comme nous allons le voir, elle a fourni, non pas l'estragol, mais un produit de condensation de l'estragol et de l'anisol.

Action du chlorure d'allyle sur l'anisol en présence du chloruré d'aluminium. Dianisylpropane.

On dissout une molécule de chlorure d'aluminium récemment

(1) Ch. Moureu, Synthèse du méthyleugénol; constitution de l'eugénol (*Bull., Soc. chim.*, 1896).

sublimé dans un excès d'anisol (6 à 8 molécules). La solution rouge foncée est immédiatement refroidie jusqu'à la température de 28°, et traitée par une molécule de chlorure d'allyle. Ce dernier est ajouté goutte à goutte, et l'opération est faite dans le vide, suivant la méthode recommandée par M. Verley (1). L'acide chlorhydrique se dégage régulièrement pendant toute la durée de la réaction, qui n'a pas lieu au-dessous de la température de 28° et qui s'effectue très bien entre 28° et 38° (Température finale).

L'opération terminée, on verse immédiatement le produit, qui est rouge foncé, dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. On sépare par décantation la couche huileuse, et on la soumet à l'action d'un courant de vapeur d'eau en présence de soude étendue. Il passe à la distillation une huile limpide, qui bout presque tout entière entre 152° et 155°, et qui est formée d'anisol resté inattaqué. La portion bouillant au-dessus de 200° présente bien l'odeur d'estragol, mais elle est en trop faible quantité pour qu'il soit possible d'isoler ce dernier corps.

Le liquide huileux non entraînable par la vapeur d'eau est repris par l'éther, séché sur le chlorure de calcium, et distillé dans le vide (H = 10 millimètres).

Le thermomètre monte régulièrement, de 195° à 290° environ. Le résidu de la distillation est constitué par un liquide visqueux, très épais, qui ne cristallise pas même au bout de plusieurs mois. La portion qui passe vers 200°, abandonnée à elle-même à la température voisine de 0°, se prend en masse au bout de quelque temps, se remplissant de gros cristaux blancs. On les essore à la trompe, et on les lave avec de l'alcool à 95°.

Le produit, qui est complètement inodore, fond, après dessiccation dans le vide sulfurique, à 68°-69°. Il répond à la formule brute $C^{17}H^{20}O^2$; ceci résulte de son analyse élémentaire et de la détermination de son poids moléculaire par la cryoscopie. [Carbone 80.1, calc. 79.7 ; hydrogène 8.2, calc. 7.8 ; poids moléculaire, (en solution benzénique) 250, calc. 256].

La formule $C^{17}H^{20}O^2$, est celle d'un dianisylpropane OCH^3-C^6H^4-C^3H^6-C^6H^4-OCH^3. L'oxydation va nous permettre d'établir sa constitution.

Lorsqu'on chauffe le corps fondant à 68°-69° avec un excès d'acide azotique étendu de 3 volumes d'eau pendant 40 heures, on obtient une abondante cristallisation d'aiguilles à peine jaunâtres, qui après purification fondent exactement à 183°-184° (corr.), point

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1897.

de fusion de l'acide anisique (Carbone 63.6, calc. 63.2; hydrogène 5.8, calc. 5.3).

La production d'acide anisique ou paraméthoxybenzoïque $C^6H^4<^{CO^2H\,(1)}_{OCH^3\,(4)}$ dans l'oxydation du dianisylpropane montre que, dans la molécule de ce composé, la chaîne latérale hydrocarbonée C^3H^6, commune aux deux noyaux aromatiques, est située en position para par rapport au groupement méthoxyle OCH^3 de chacun d'eux.

Quant à la formation de ce composé, elle s'explique aisément en admettant trois phases dans la réaction: 1° le chlorure d'allyle réagit sur l'anisol avec production d'allylanisol ou estragol $C^6H^4<^{OCH^3}_{CH^2\text{-}CH=CH^2}$ et élimination d'acide chlorhydrique; 2° l'acide chlorhydrique, au lieu de se dégager, se fixe sur l'estragol formé en donnant un chloropropylanisol $C^6H^4<^{OCH^3}_{CH^2\text{-}CHCl\text{-}CH^3}$ ou $C^6H^4<^{OCH^3}_{CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl}$; 3° le chloropropylanisol réagit au fur et à mesure de sa production sur l'anisol en excès en donnant le dianisylpropane avec élimination d'acide chlorhydrique.

Suivant que le chlore de l'acide chlorhydrique se sera momentanément fixé sur le second atome de carbone ou sur le carbone terminal de la chaîne allylique, le résidu de propane bivalent dans le dianisylpropane aura la structure $(\text{-}CH^2\text{-}\underset{|}{CH}\text{-}CH^3)$ ou $(\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-})$

En écrivant ce résidu sous la forme brute C^3H^6, le dianisylpropane sera représenté par la formule

$$OCH^3\langle\bigcirc\rangle C^3H^6\langle\bigcirc\rangle OCH^3$$

Remarquons en terminant que, comme le montre sa formule, le dianisylpropane résulte de l'addition pure et simple d'une molécule d'anisol à une molécule d'estragol.

Synthèse directe d'éthers-oxydes de phénols.

Aucune des méthodes précédentes n'ayant conduit au résultat attendu, j'ai songé à essayer l'action du dérivé sulfoné $C^6H^4<^{OCH^3\,(1)}_{SO^3Na\,(4)}$ ou du dérivé sulfiné $C^6H^4<^{OCH^3\,(1)}_{SO^2Na\,(4)}$ sur le composé sodé de l'alcool allylique $CH^2=CH\text{-}CH^2ONa$. Mais auparavant il était rationnel de faire ces essais sur des molécules plus simples. C'est ainsi que j'ai été conduit tout d'abord à étudier l'action des

sels de sodium des acides sulfonés aromatiques sur les alcoolates alcalins, ce qui n'avait pas encore été fait jusqu'à ce jour, à ma connaissance.

Cette réaction n'est autre que celle de la célèbre synthèse des phénols par Dusart, Wurtz et Kékulé, avec cette différence que l'alcali caustique KOH ou NaOH, est remplacé par un alcoolate de sodium NaOR.

L'expérience m'a montré que les choses se passaient conformément à l'équation suivante :

$$R\text{-}SO^3Na + NaOR' = R\text{-}O\text{-}R' + SO^3Na^2.$$

Pour faire la réaction, on mélange en proportions équimoléculaires un sulfonate aromatique et un alcoolate alcalin, et on distille au bain d'huile, en élevant finalement la température jusqu'à 350°. Le produit recueilli à la distillation est lavé à l'eau, séché sur le chlorure de calcium, et rectifié.

Avec un mélange de phénylsulfonate et de méthylate de sodium, on obtient ainsi facilement l'anisol $C^6H^5\text{-}OCH^3$ bouillant à 152°-154° (carbone 77.4, calc. 77.7; hydrogène 7.6, calc. 7.4).

En partant du phénylsulfonate et de l'éthylate de sodium, on prépare de même le phénethol $C^6H^5\text{-}OC^2H^5$, bouillant à 168°-171°, (carbone 78, calc. 78.7; hydrogène 8.4, calc. 8.3).

La réaction a lieu également dans le cas des acides sulfonés homologues supérieurs ; mais elle est plus difficile à réaliser.

Quant à l'action des sels de sodium des acides sulfinés sur les alcoolates alcalins, elle m'a paru, après quelques essais effectués avec le benzènesulfinate de sodium $C^6H^5\text{-}SO^2Na$, tout à fait impraticable pour le but poursuivi.

C'est donc dans une autre voie, à mon avis, qu'il faudra s'engager pour réaliser la synthèse de l'estragol et plus généralement, des composés allyliques.

N° 94. — Thermochimie. Bases quinoléiques et hydrures ; sels ; par M. Marcel DELÉPINE.

Les bases quinoléiques se préparent en général par réaction d'une amine aromatique primaire sur un aldéhyde, une acétone ou une substance susceptible de donner naissance à l'une de ces deux fonctions ; l'équation génératrice définitive peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\text{Amine aromat.} + \frac{n\ \text{aldéhyde}}{\text{ou}\ n\ \text{acétone}} = \text{base quinoléique} + m\,H^2O + (H^2)\ 1\ \text{ou}\ 0$$

L'hydrogène ne se dégage pas ; il réagit soit sur la base quinoléique et forme un hydrure, soit sur le corps aldéhydique ou acétonique, soit enfin sur un oxydant auxiliaire employé dans la réaction (dérivés nitrés aromatiques). De plus, l'élimination d'eau peut porter non seulement sur les groupes -CHO et AzH^2, mais encore sur de l'hydrogène attaché à du carbone.

Je me suis proposé d'étudier cette réaction au point de vue thermochimique et je me suis adressé, dans ce but, à la quinoléine, à la quinaldine et à leurs tétrahydrures. J'ai également étudié la basicité de ces corps vis-à-vis de l'acide chlorhydrique. Je résume très brièvement les résultats obtenus :

1° *Quinoléine du goudron* C^9H^7Az. — Bouillant à 237°, fixe. Chaleur de comb. par gramme : 8701^{cal},7 ; 8684,4 et 8707,3.

1 *bis*. *Quinoléine synthétique*. — Absolument pure, bouillant à 236°. Chaleur de comb. par gramme : 8707^{cal},7.

La presque identité des deux séries de chiffres indique que la base du goudron avait été suffisamment bien rectifiée. On peut donc prendre la moyenne des 4 nombres, soit 8700^{cal},3, ce qui donne, pour une molécule à l'état liquide :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const........	1122,3
— à press. const......	1123,0
Chaleur de formation.....................	—32,8

2° *Tétrahydroquinoléine* $C^9H^{11}Az$. — Ebullition fixe à 248° sous 755 mm. ; solidifiée quelques jours après sa préparation. La tétrahydroquinoléine, liquide, a donné pour chaleur de combustion d'un gramme :

9221,1, 9234,7, 9210,0 et 9223,4 ; en moyenne 9222^{cal},

soit pour une molécule = 133 gr., à l'état liquide :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const........	1226,56
— à press. const......	1227,8
Chaleur de formation.....................	+0,4

3° *Quinaldine ou α-méthylquinoléine* $C^9H^6(CH^3)Az$. — Formée par l'action du paraldéhyde sur l'aniline en milieu chlorhydrique. Dépouillée le plus soigneusement possible des portions supérieures, c'est-à-dire des hydrures qui prennent naissance simultanément, la quinaldine employée bouillait à 246-248° à la pression ordinaire. Son analyse et celle de son chlorhydrate ont fourni des chiffres excellents à l'analyse ; le chlorhydrate ne se colorait pas en vert par

les oxydants (azotate d'argent + acide azotique). Elle a donné pour 1 gramme :

8990,4, 8991,0 et 9003,3; en moyenne 8994^{cal},9;

soit pour une molécule = 143 gr., à l'état liquide.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.	1286,27
— à press. const.	1287,25
Chaleur de formation	—33,75

4° *Tétrahydroquinaldine* $C^9H^{10}(CH^3)Az$. — Bouillant à 253°; contenant 0/0 : C, 81.55; H, 8,82 au lieu de C, 81.63 ; H, 8.84. Sa combustion a donné par gramme :

9403,1 et 9380,0; en moyenne 9391^{cal},6.

D'où l'on déduit pour une molécule = 147 gr., à l'état liquide.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.	1380,56
— à press. const.	1382,1
Chaleur de formation	+9,1

5° *Chlorhydrates.* — La quinoléine absorbe, à 10°, l'eau dans la proportion de $1^1/_2H^2O$ pour C^9H^7Az ; elle se dissout elle-même dans l'eau à raison de 6/1000 environ à 10°; j'ai mesuré non seulement la chaleur de saturation de la quinoléine par HCl, mais encore celle de son hydrate et de sa solution aqueuse.

Le tableau suivant résume ces expériences ainsi que celles relatives aux trois autres bases. J'y ai joint, à titre de comparaison, les données connues pour l'aniline; chacun des chiffres est la moyenne de 2 ou 3 déterminations concordant à 0^{Cal},1 près et faites à 10° environ :

NOMS DES BASES.	CHALEURS DE SATURATION.				CHALEUR de dissolution des chlorhydrates
	Base liq. Acide diss. Sel diss.		Base liq. HCl gaz. Sel solide.	Tout dissous.	1 mol. dans 4 litres.
	1HCl.	2HCl.			
	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
Quinoléine anhydre	6,46	6,58	26,80	5,46	—2,95
— hydratée....	5,23	»	»	»	»
Hydroquinoléine	7,15	7,25	28,05	»	—3,50
Quinaldine............	8,80	8,85	28,10	»	—1,90
Hydroquinaldine........	8,45	8,50	27,85	»	—2,00
Aniline (à 10°)..........	7,44	8,34	27,57	7,44	—2,73

Si l'on compare les données relatives à ces divers sels, on observe le plus grand parallélisme avec le chlorhydrate d'aniline. Si les chaleurs de saturation des bases liquides par HCl diss. diffèrent quelque peu, on voit que la troisième colonne contient, au contraire, des chiffres presque égaux. L'addition d'un deuxième HCl ne produit, avec les bases quinoléiques, qu'un effet insignifiant dont la valeur absolue n'est pas déterminable rigoureusement. Au contraire, l'aniline présente un écart assez considérable.

En ce qui concerne la quinoléine dans ses rapports avec l'eau, on déduit des données précédentes :

C^9H^7Az liq. + eau = C^9H^7Az diss.................. $+1^{Cal}$
C^9H^7Az liq. + $1\,{}^1/_2 H^2O$ liq. = $C^9H^7Az.1\,{}^1/_2H^2O$ liq. .. $+1,23$
$C^9H^7Az.1\,{}^1/_2H^2O$ liq. + eau = C^9H^7Az diss.......... $-0,23$

La valeur absolue de ce dernier chiffre ne saurait être garantie mais son signe me paraît très certain ; quant à l'hydrate $C^9H^7Az,1\,{}^1/_2H^2O$, sa faible chaleur de formation répond bien à son instabilité ; la chaleur de la main suffit à le décomposer partiellement.

Nous allons examiner maintenant les conséquences de toutes ces données relativement aux synthèses des bases quinoléiques et à leur hydrogénation.

En formulant la synthèse de la quinoléine par la méthode de Skraup, on a :

$$C^6H^7Az \text{ liq.} + C^3H^8O^3 \text{ liq.} = C^9H^7Az \text{ liq.} + 3H^2O \text{ liq.} + H^2 + 23^{Cal},7.$$

On peut négliger l'action de l'acide sulfurique en tant que salifiant, car la chaleur de formation des sels quinoléiques se rapproche de celle des sels d'aniline.

La synthèse au moyen de l'o.-toluidine et du glyoxal donne :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3 & (1)\\ AzH^2\text{liq.} & (2)\end{matrix}\right. + \begin{matrix}OHC\\ |\\ OHC\end{matrix}\text{ diss.} = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ Az{=}CH\text{ liq.}\end{matrix}\right. + 2H^2O\text{ liq.} + 15^{Cal},3$$

Celle au moyen de l'aldéhyde o.-aminocinnamique en supposant la chaleur de formation de ce dernier égale à celle de l'aldéhyde cinnamique donnerait :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\text{-}CHO & (1)\\ AzH^2 & (2)\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ Az{=}CH\text{ liq.}\end{matrix}\right. + H^2O\text{ liq.} + 24^{Cal},4.$$

Enfin, la synthèse de la quinaldine, suivant l'équation :

$$C^6H^7Az \text{ liq.} + {}^2/_3(C^2H^4O)^3 \text{ liq.} = C^{10}H^9Az \text{ liq.} + 2H^2O \text{ liq.} + H^2$$

Aniline. Paraldéhyde. Quinaldine.

dégage $4^{Cal},4$; mais si l'on tient compte de ce fait *réel* que l'hydrogène se fixe sur la quinaldine, et, si on formule la réaction :

$$2C^6H^7Az \text{ liq.} + {}^4/_3(C^2H^4O)^3 \text{ liq.} = C^{10}H^9Az \text{ liq.} + C^{10}H^{13}Az \text{ liq.} + 4H^2O \text{ liq.}$$

le dégagement calorifique atteint $2 \times 25^{Cal},9$; et si l'on fait intervenir HCl, il faut encore y ajouter la différence des chaleurs de saturation des bases formées et de l'aniline génératrice.

Et ainsi de suite ; on pourrait multiplier les exemples.

Ce qu'il importe de retenir, d'une part, c'est qu'il se produit dans tous les cas un dégagement de chaleur considérable ; pour chacune des molécules d'amine aromatique entrée en jeu, on observe des exothermicités essentiellement comparables à celles que j'ai indiquées pour la formation des glyoxalidines à partir des aldéhydes aromatiques et de l'ammoniaque ; les arguments que j'ai développés à propos de l'impossibilité de réhydrater les glyoxalidines pour en retirer les aldéhydes et l'ammoniac générateurs pourraient se répéter mot pour mot pour les bases quinoléiques ; cette impossibilité d'hydrater les bases quinoléiques apparait même encore plus absolue, car les chaleurs de saturation de la base génératrice et de la base nouvelle sont beaucoup plus voisines que celles de l'ammoniaque et des glyoxalidines et les équations thermiques formulées plus haut sont à peine altérées par l'intervention d'un acide (*Bull.*, t. **19**, p. 176).

D'autre part, si nous observons que dans ces équations presque toute la chaleur dégagée est due à la formation de l'eau, il nous reste pour chaleur de formation des bases des chiffres très bas, qui nous expliquent leur rôle de radical et la possibilité de polymérisations et d'additions que l'on peut effectivement produire sur elles.

En particulier, la fixation d'hydrogène donne lieu à une réaction passablement exothermique ; on trouverait, d'après les nombres précédents :

	Cal
C^9H^7Az liq. + $2H^2$ gaz = $C^9H^{11}Az$ liq...........	$+ 2 \times 16,6$
$C^{10}H^9Az$ liq. + $2H^2$ gaz = $C^{10}H^{13}Az$ liq..........	$+ 2 \times 21,5$

N° 95. — Sur le sucre de l'écorce d'oranges ; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ.

En cherchant à isoler à l'état de pureté l'éther odorant qui existe dans l'essence d'oranges, nous avons remarqué qu'il était toujours accompagné d'une très petite quantité d'une substance facilement soluble dans l'eau. Pour reconnaître et caractériser cette substance sur de notables quantités nous avons eu l'idée d'examiner la solution alcoolique obtenue par macération de l'écorce fraîche et aqueuse dans l'alcool. Par évaporation dans le vide nous avons obtenu un résidu gommeux, incristallisable, très facilement soluble dans l'eau, à saveur sucrée légèrement amère. Une petite quantité de l'éther dissous dans l'essence se précipite en même temps, on filtre et on recueille ainsi la solution d'une substance présentant tous les caractères d'un sucre.

Pour obtenir un meilleur rendement nous avons pensé à faire macérer les écorces fraîches dans l'eau pendant 5 à 6 jours et nous en avons recueilli d'assez notables quantités pour permettre son examen.

Après évaporation dans le vide de la majeure partie de l'eau, la substance se présente sous forme d'une gomme très soluble dans l'eau, très difficilement dans l'alcool et insoluble dans l'éther et dont la solution réduit déjà à froid la liqueur de Fehling.

Pour caractériser ce sucre nous avons fait son hydrazone par la méthode de M. Emile Fischer.

Après deux minutes de chauffage modéré il donne avec l'acétate de phényl-hydrazine un précipité de très petites aiguilles.

Après recristallisation dans l'alcool à 80 0/0, cette substance cristallise en aiguilles jaunes d'or dont le point de fusion est 199-200°.

L'insolubilité presque complète de cette hydrazone dans l'eau ainsi que son point de fusion répondent à la substance décrite par Fischer comme l'hydrazone du mannose (p. de fus. 195-200°, subst. cristall. de l'eau).

Pour achever de caractériser ce sucre, nous avons constaté qu'il donnait, en solution neutre, un précipité avec l'acétate de plomb, et qu'enfin il ne recolorait pas la fuchsine décolorée par SO^2, caractères analytiques du mannose.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Friedel, à la Faculté des sciences.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la dissociation des carbures de baryum et de manganèse; GIN et LELEUX (*C. R.*, t. **126**, p. 749; 7.3.98). — Les auteurs ont déjà signalé le phénomène, observé également par M. Moissan, de la dissociation du carbure de calcium aux températures élévées du four électrique. Ils ont observé les mêmes phénomènes de dissociation avec les carbures de baryum et de manganèse : le métal se volatilise, il se fait un résidu de coke et les parois sont revêtues d'un enduit brillant de graphite. La temp. de dissociation de ces deux carbures est inférieure à celle de la volatilisation du carbone. G. ANDRÉ.

Préparation du glucinium par électrolyse; P. LEBEAU (*C. R.*, t. **126**, p. 744; 7.3.98). — L'auteur prépare à l'état de pureté le fluorure de glucinium; en l'additionnant de fluorure de sodium ou de potassium, on le rend conducteur et on peut en séparer le glucinium par électrolyse. Celle-ci se fait facilement dans un creuset de nickel servant de pôle négatif, l'électrode positive étant constituée par une lame ou une baguette de charbon graphitique. On fond d'abord la masse, on fait passer le courant, on cesse de chauffer alors et la masse se maintient fondue. Il ne faut pas dépasser le rouge naissant. Pendant l'expérience, le courant était de 6 à 7 ampères sous 35 à 40 volts. On obtient ainsi, surtout dans la partie moyenne du creuset, un feutrage métallique cristallin, non adhérent, que l'on isole en traitant par l'eau bouillante. G. ANDRÉ.

Action du sulfate de chaux sur quelques sels haloïdes alcalins; A. SITTE (*C. R.*, t. **126**, p. 694; 7.3.98). — Les lois de Berthollet indiquent que l'addition d'un sulfate alcalin à une solution de $CaCl^2$ doit donner lieu à un pp. de $CaSO^4$, peu soluble et à un chlorure alcalin : mais si on opère avec des liqueurs très étendues, cette réaction est faiblement endothermique ($-0^{Cal},9$); aussi le sulfate calcique doit-il décomposer KCl. En effet, si on examine d'abord l'action de K^2SO^4 sur $CaCl^2$ en présence d'une certaine quantité de KCl, on remarque que tant que la proportion de $CaCl^2$

demeure au-dessous d'une certaine limite, il ne se produit rien; mais, au delà de cette limite, il se dépose des aiguilles d'un sel double, décrit antérieurement par l'auteur, dont la proportion augmente à mesure qu'on ajoute d'avantage de $CaCl^2$; le sel double répond à la composition $SO^4Ca.SO^4K^2.4H^2O$. La chaleur de formation de ce sel joue un rôle considérable dans une réaction dont la valeur thermique est presque indifférente et dont le signe changera par l'intervention d'une quantité, même très faible, de chaleur.

Si on met du gypse en excès dans des solutions de KCl de plus en plus concentrées, l'analyse des liqueurs fait constater que les quantités d'acide sulfurique et de chaux trouvées augmentent avec la teneur en chlorure alcalin ; elles répondent alors à la composide $CaSO^4$, d'où on pourrait conclure que $CaSO^4$ se dissout simplement, d'autant plus que la solution de KCl est plus concentrée; mais bientôt, CaO continuant d'augmenter, la quantité de SO^4H^2 passe par un maximum, puis diminue ; on en conclut que $CaSO^4$, au lieu de se dissoudre simplement, a décomposé KCl et, à une température déterminée, il s'est produit un équilibre particulier entre les deux sulfates et les deux chlorures en présence. En résumé, K^2SO^4 ne précipite pas totalement $CaCl^2$ et $CaSO^4$ peut décomposer KCl. Quand on introduit $CaSO^4$ dans une solution de KCl, celui-ci est décomposé, un équilibre s'établit ; la concentration du chlorure alcalin et la formation du sulfate double de Ca et de K qui, entre certaines limites peut se dissoudre, jouent ici un rôle considérable.

On constate des faits analogues quand on étudie la réaction produite entre $CaSO^4$ et KBr ; ce dernier sel est décomposé et l'équilibre est régi encore par la formation du sulfate double précédent. Même résultat avec $CaSO^4 + KI$, $CaSO^4 + AzH^4Cl$, $CaSO^4 + NaCl$.

G. ANDRÉ.

Action de AzO^3H **sur** Sn **en présence des métaux du groupe de** Fe; **F. H. Van LEENT** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **17**, p. 86; 29.3.98). — On sait que lorsqu'on oxyde par AzO^3H un étain ferrugineux, le résidu obtenu par évaporation est soluble dans l'eau. Dans cette sol., l'acide azotique détermine un ppté que l'auteur a étudié. Ce ppté renferme Sn, Fe, AzO^3H et H^2O en proportions variables; par dessiccation prolongée dans un exsiccateur à potasse, il perd de l'eau et de l'acide azotique en même temps qu'il devient moins soluble. L'auteur a constaté, que dans les mêmes conditions, seuls les azotates dérivés des oxydes M^2O^3 rendent l'acide métastannique soluble (Cr, Al).

E.-E. BLAISE.

Sur un iodure de tungstène; Ed. DEFACQZ (*C. R.*, t. **126**, p. 962; 28.3.98). — On prépare d'abord l'hexachlorure de tungstène en faisant passer un courant de chlore sur du tungstène; on chasse ensuite Cl par un courant de CO^2 et on fait circuler du gaz HI sec, en chauffant pendant 1 heure, vers 400°, la partie du tube où s'était déposé primitivement l'hexachlorure. On obtient une masse infusible brune, on la lave avec CS^2, on la sèche à l'air, on reprend par de l'alcool et on sèche à l'étuve à 110°. La formule de l'iodure est TuI^2. Poudre brune amorphe, non volatile sans décomposition. $D = 6{,}9$ à 18°. Au-dessus de 500°, H réduit l'iodure avec départ d'iode. A 250°, le chlore l'attaque; à 350°, le brome fournit le bromure correspondant. L'eau agit à l'ébullition et fournit l'oxyde bleu. L'ac. nitrique, l'ac. sulfurique, l'eau régale décomposent l'iodure à l'ébullition en laissant un résidu d'ac. tungstique. Cet iodure est attaqué par la potasse aqueuse et surtout la potasse fondue. G. ANDRÉ.

Combinaison des bases organiques avec divers sels oxygénés; D. TOMBECK (*C. R.* t. **126**, p. 967; 28.3.98). — En combinant l'aniline avec divers sels oxygénés, l'auteur obtient les composés suivants : $SO^4Cd(C^6H^7Az)^2$, $SO^4Zn(C^6H^7Az)^2$, $SO^4Mg(C^6H^7Az)^2$, $SO^4Cu(C^6H^7Az)^2$, $SO^4Ni(C^6H^7Az)^6$, $SO^4Co(C^6H^7Az)^4$, $(AzO^3)^2Zn(C^6H^7Az)^2$, $(AzO^3)^2Mg(C^6H^7Az)^2$.

L'ortho et la paratoluidine donnent avec les sels oxygénés des composés du même genre que ceux de l'aniline. G. ANDRÉ.

Composés nitrés aliphatiques; L. HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **17**, p. 1. 29.3.1898). — *2-nitroéthanol*, $AzO^2CH^2\text{-}CH^2OH$. — On l'obtient par action AzO^2Ag sur la monoiodhydrine en solution éthérée. En même temps, se forment un composé acide à sel d'Ag crist. en aiguilles et un liquide insoluble dans l'eau, $D > 1$.

Le nitroéthanol est un liquide incolore, épais, à odeur et saveur piquantes. $D_{15} = 1{,}27$; Éb. 119-120° dans 35 mm. Brûle avec une flamme bordée de bleu et de vert. Sol. dans H^2O, alcool, éther, etc.

2-nitropropène $CH^2{=}CH\text{-}CH^2.AzO^2$. — On le prépare par action du bromure d'allyle en solution éthérée sur AzO^2Ag. — Liquide à saveur et odeur piquantes. $D_{21} = 1{,}051$. Insol. dans H^2O Éb. 125-130° (760 mm.), 87-89° (180 mm). Si dans la distillation, on dépasse ces températures, il se produit une explosion.

1.1-chloronitroéthane $Cl.AzO^2CH\text{-}CH^3$. — S'obtient par action de Cl sur le nitroéthane en solution alcaline. Liquide insol. dans

H^2O. $D_{7,6} = 1,247$; Eb. 124-125° (758 mm). Il est sol. dans les alcalis et se condense avec 1 mol. de méthanal.

1.2-chloronitroéthane $ClCH^2$-CH^2AzO^2. — Obtenu par action du 1.2-chloroiodoéthane sur AzO^2Ag, en l'absence de dissolvant. $D_7 = 1,405$. Éb. 173-174° (760 mm.) ; 105° (720 mm).

1.2-chloronitropropane $ClCH^2$-$CH(AzO^2)$-CH^3. — Se forme par action le PCl^5 sur le 2-nitropropanol-1. $D_{18} = 1,200$. Éb. 170-174° (760 mm.) ; 94° (46 mm.).

2.2-chloronitropropane CH^3-$C(Cl.AzO^2)$-CH^3. — Obtenu par action de Cl sur le 2-nitropropane en solution alcaline. $D_{16} = 1,179$ Éb. 133-134° (758 mm.). Il est insol. dans les alcalis et ne se combine pas aux aldéhydes.

3-trichloro-2-chloro-1-nitropropane CCl^3-$CHCl$-CH^2-AzO^2. — Obtenu par action de PCl^3 sur le 3-trichloro-1-nitropropanol-2. en sol. chloroformique. $D_{11} = 1,580$. Éb. 108-109° (28 mm) ; 199-200° (767 mm.).

L'auteur examinant ensuite la volatilité des combinaisons en conclut que la coexistence des groupements Cl et AzO^2 en un point de la molécule est une cause puissante de la volatilité, mais qui ne se fait sentir que dans des limites restreintes; maximum lorsque ces radicaux sont fixés au même atome de C, elle s'affaiblit lorsqu'ils sont fixés sur des atomes de carbone voisins et s'annule lorsque ces radicaux sont en 1.3. E.-E. BLAISE.

Dérivés du 1-nitro-propane ; J.-J. PAUWELS (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 27; 29.3.1898). — *1-nitropropane* CH^3-CH^2-CH^2AzO^2. — Obtenu par action de l'iodure de propyle sur AzO^2Ag en présence d'éther. On élimine les traces d'iodure que renferme le produit en distillant sur AzO^2Ag. Liquide à odeur éthérée, saveur piquante. Éb. 130-131° (765 mm.) ; $D_{12} = 1,009$; $D_{16,5} = 0,9999$.

2-nitrobutanal-1 CH^3-CH^2-$CH(AzO^2$-$CH^2OH)$. — Obtenu par action du méthanol sur le dérivé nitré. Liq. à odeur piquante. Éb. 127-130° (35 mm.). Assez sol. dans H^2O. $D_{11,5} = 1,1365$; NaOH. alc. donne un sel sodique qui sert à préparer les autres sels par double décomposition.

Méthylol-2-nitro-2-butanol-1 CH^3-CH^2-$C(AzO^2)(CH^2OH)$-CH^2OH. — Obtenu par action d'un excès de méthanal sur le nitropropane ou de 1 mol. de buthanal sur le 2-nitrométanol-1. Aiguilles blanches, solubles dans H^2O. F. 57-58°.

2-nitro-1-chlorobutane CH^2Cl-CH(AzO^2)-CH^2-CH^3. — Obtenu par action de PCl^5 sur le nitrobutanol correspondant. Liq. Éb. 190°, (760 mm.). D_{21} = 1,165.

Nitrate-1 de 2-nitrobutyle CH^3-CH^2-CH(AzO^2)-CH^2AzO^3. — Se forme par action de AzO^3H sur le nitrobutanol. Liq. D_{15} = 1,242. L'éthanate correspondant obtenu en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'alcool nitré est un liquide jaunâtre. D_{21} = 1,0807 ; Éb. 130° (35 mm.).

3-nitro-2-pentanol CH^3-CH^2-CH(AzO^2)-CHOH-CH^3. — Se prépare par action de l'éthanol sur le 1-nitropropane. Liq. insol. dans H^2O. $D_{15\cdot5}$ = 1,075. Odeur faible. Éb. 120° (37 mm.).

1.1-chloronitropropane $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH<^{Cl}_{AzO^2}$. — Se forme par action de Cl sur le nitropropane sodé. D_{15} = 1,205. Éb. 141-143° (761 mm.).

2.2-chloronitrobutanol-1 CH^3-CH^2-CCl(AzO^2)-CH^2OH. — Se forme par action du méthanal sur le chloronitropropane. D_{15}=1,229, soluble dans H^2O ; Éb. 145-150° (76 mm.). E.-E. BLAISE.

Transformation réciproque des acides tartriques; **A.-F. HOLLEMAN** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 67 ; 29.3.1898).— L'auteur donne d'abord une méthode d'analyse qualitative d'un mélange des acides *d*, *i* et *r*, basée sur l'examen microscopique des sels de calcium. Il donne ensuite une méthode d'analyse quantitative qui est la suivante : on concentre la sol. aq. jusqu'à cristallisation ; l'acide racemique se sépare. On essore, étend le liquide d'un peu d'eau, neutralise une moitié par KOH et ajoute l'autre moitié, l'acide *d* se sépare à l'état de bitartrate ; on essore à nouveau, neutralise par AzH^3, acidule très légèrement à l'aide d'acide acétique ; porte à l'ébull. et précipite par $CaCl^2$, l'acide *i*.

L'auteur examine ensuite l'action de HCl en tubes scellés sur l'ac. *d* à des températures variables (109 à 155°) ; les résultats montrent que la formation d'acide *i* précède celle de l'ac. *r*. Ce n'est qu'à 155° que ce dernier apparait nettement.

Les acides *i* et *r* traités de même, se transforment mutuellement l'un en l'autre mais sans production d'acide *d*.

D'autre part, en faisant bouillir l'acide *d* avec un excès de lessive de soude, on constate qu'au bout de 2 heures, tout l'ac. *d* a disparu et l'on a un mélange d'acides *i* et *r* dans lequel le premier domine, une ébull. plus prolongée transforme l'ac. *i* en ac. *r* ; enfin, au bout de 8 heures ces deux acides commencent à se décomposer. Ces faits fournissent une bonne méthode de préparation des acides *i* et

r. On fait bouillir 3 heures 350 gr. d'ac. *d*, avec 350 gr NaOH et 350 gr. H^2O, on neutralise par HCl dont on élimine l'excès par CH^3CO^2Na, et on précipite les 3 acides à l'ébull. par $CaCl^2$. Le ppté, séché et pesé est décomposé par la quantité équivalente d'SO^4H^2 étendu à l'ébull. On ajoute un volume égal d'alcool, filtre et évapore. On suit alors la méthode de séparation indiquée ci-dessus, 360 gr. d'ac. *d* donnent 60 gr. d'ac. *r* et 30 gr. d'ac. *i*.

E.-E. BLAISE.

Nitration du benzoate de méthyle; H. J. TAVERNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **17**, p. 96; 20.3.98). — Cette nitration donne un mélange d'éther ortho-et m.-nitrobenzoïque. L'auteur constate, d'autre part, que l'acide o.-nitrobenzoïque est très difficilement éthérifié par la méthode de Meyer. Son éther méthylique a été obtenu par action de CH^3I sur le sel d'Ag. F = — 13°; Eb. 183° (22 mm.); $D_{20} = 1,2855$.

E.-E. BLAISE.

Séparation des acides o.- et m.-nitrobenzoïques; H. J. TAVERNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **17**, p. 100: 29.3.98). — On transforme en éthers méthyliques par action de HCl sur la sol. alc. L'ac. o.-nitré n'est presque pas éthérifié et, le peu d'éther qu'il donne, est facilement séparé de l'éther méta en faisant cristalliser ce dernier dans l'alc. méthylique.

E.-E. BLAISE.

Sur les isobornéols de synthèse; leur identité avec les alcools fénoïliques; G. BOUCHARDAT et **J. LAFONT** (*C. R.*, t. **126**, p. 755; 7.3.98). — L'isobornéol ou alcool fénoïlique dextrogyre, dont les auteurs ont effectué la synthèse par l'union de divers acides au térébenthène gauche, s'extrait des huiles ayant fourni le bornéol droit. Il cristallise des portions distillant de 197 à 201°. Les portions de 201 à 206° restent liquides; du bornéol gauche cristallise abondamment des portions supérieures. La distillation permet de séparer intégralement ces huiles en ces deux produits solides.

L'isobornéol fond à 42°, bout à 201° sous la pression normale; Densité à 40° (liquide) = 0,935; $[\alpha]_D = + 10°20'$. Soluble dans alcool, éther, CS^2; il forme des éthers avec les anhydrides : l'éther acétylfénoïlique bout à 125-127° (H = 5 cm.); $D_0 = 0,9817$. Son pouvoir rotatoire observé sans dissolvant = + 56°39'. L'alcool régénéré n'a plus qu'un pouvoir rotatoire de + 9°20'. L'éther benzoïque bout à 183-188° (H. = 2 cm.). $D_0 = 1,129$; pouvoir rotatoire = + 10°32'; l'alcool régénéré n'a plus, comme pouvoir rotatoire, que + 8°55'. L'alcool fénoïlique droit donne, avec PCl^5, un monochlorhydrate liquide qui bout à 105-110° (H. = 3 cm.). Oxydé

par AzO^3H, l'alcool fénoïlique donne un produit liquide $C^{10}H^{16}O$; $D_0 = 0{,}963$; $[\alpha]_D = -26°48'$, fond à 4°. Ce produit est un mélange de *fenchone gauche* (fus. + 8°,5) et de *fenchone inactive par compensation* (fus. = — 18°). Utilisant cette différence entre les points de fusion, les auteurs ont isolé ces deux isomères du produit d'oxydation de l'alcool fénoïlique. La *fenchone lévogyre* fond à + 8°5 et bout à 193°; la déviation polarimétrique la plus élevée, observée à 25° et sous 5 cm. = — 30°5. La fenchone, extraite de l'essence de fenouil par distillation, a la même forme cristalline, elle fond de 8 à 9° et donne, sous 5 cm., une déviation de + 30°4'. Les portions liquides de la préparation précédente ont fourni une *fenchone inactive* par compensation fondant entre — 18 et — 16°. Le mélange à poids égaux de fenchone de synthèse et de fenchone de fenouil est inactif et fond, de même, de — 18 à — 16°. La fenchone de synthèse s'unit à l'hydroxylamine en donnant un composé identique à celui de la fenchone de fenouil, mais de pouvoir rotatoire égal en sens inverse. Les angles mesurés sont identiques (fusion du corps = 161 à 163°) avec ceux de la fénoxime droite.

L'isobornéol droit de synthèse semble donc constitué par un mélange d'alcool fénoïlique droit et d'alcool inactif, ce dernier dans la proportion de 1/12ᵉ environ. G. ANDRÉ.

Sur la pilocarpidine; E. MERCK (*Annales*, 1897). — L'auteur n'est d'accord ni avec Hardy et Calmels d'une part, ni avec Petit et Polonowsky (*Bull. Soc. Chim.*, 1897, p. 554 et 702), d'autre part, au sujet des relations qui existent entre la pilocarpine et la pilocarpidine. La pilocarpidine de Petit et Polonowsky ne serait qu'une pilocarpine modifiée par les réactifs, tandis que la pilocarpidine réelle est un alcaloïde nettement différent, décrit pour la première fois par Harnack (*Lieb. Ann.*, t. **238**, p. 230), et répondant à la formule $C^{10}H^{14}Az^2O^2$.

L'action de la chaleur sur le chlorhydrate de pilocarpine solide, et l'action de HCl étendu, provoqueraient simplement de légères modifications dans les constantes physiques ; quant à l'ébullition de la base avec l'eau, elle ne donne, contrairement aux travaux de Hardy et de Calmels, ni alcool méthylique, ni pilocarpidine, ni triméthylamine, ni acide α-β-pyridinolactique mais reste inaltérée; seul le pouvoir rotatoire est modifié. E.-E. BLAISE.

Présence de la choline et de la trigonelline dans les semences du strophantus kombe ; H. THOMS (*D. ch. G.*, t. **31**, p. 404; 14.3.98). — L'auteur a retrouvé dans cette variété la

choline et la trigonelline qu'il avait découvertes dans la var. hispidus. E.-E. BLAISE.

Mucine vraie produite par un bacille fluorescent pathogène; Ch. LEPIERRE (*C. R.*, t. **126**, p. 761 ; 7.3,98). — L'auteur a signalé, il y a deux ans, dans ses recherches sur la fonction fluorescigène des microbes, que le microbe, alors étudié par lui, produisait de grandes quantités de mucine. La mucine du bacille fluorescent ne contient presque pas de phosphore; elle se dédouble, au contact des acides, en produisant un sucre réducteur. Il s'agit donc ici d'une *mucine vraie* et non d'une *nucléo-albumine*.

De même que pour le bacille pyocyanique, la formation de mucine est indépendante de la fonction chromogène. G. ANDRÉ.

Étude préliminaire d'une méthode de dosage de l'oxyde de carbone dilué d'air; Armand GAUTIER (*C. R.*, t. **126**, p. 931 ; 28.3.98). — L'auteur, pour doser CO, utilise la réaction : $5CO + I^2O^5 = 5CO^2 + I^2$ et dose CO^2, en volumes d'après le procédé de MM. Müntz et Aubin. Il s'est assuré, par des expériences préliminaires, que CO mélangé à dix mille et trente mille fois son volume d'air, réagit à 65-70° sur l'anhydride iodique en donnant son volume de CO^2 d'après l'équation ci-dessus.

L'acétylène s'oxyde aux dépens de I^2O^5 dès 35° même très dilué, il n'est qu'incomplètement oxydé ; il en est de même de l'éthylène. Mélangé à CO, l'éthylène en diminue sensiblement l'oxydabilité. Les hydrocarbures C^nH^{2n+2} et l'hydrogène ne sont pas oxydés à 65-80° par I^2O^5. G. ANDRÉ.

Sur l'emploi du chlorure de palladium pour la recherche dans l'air de très petites quantités d'oxyde de carbone et sur la transformation de ce gaz, à la température ordinaire, en acide carbonique; POTAIN et DROUIN (*C. R.*, t. **126**, p. 938 ; 28.3.98). — On peut se servir avec avantage d'une solution très diluée de chlorure de palladium pour reconnaître la présence dans l'air, de traces de CO. Ce chlorure se décolore à mesure qu'il se dépose du palladium réduit. L'emploi de ce procédé permet un dosage approximatif en comparant la différence de coloration de cette solution et d'une solution type de titre connu. Les auteurs ont reconnu que CO, mélangé à l'air en petite quantité, se transforme lentement à la temp. ordinaire, en CO^2. Cette transformation est retardée et limitée par la présence même de CO^2. G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 AVRIL 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résident :

M. le Dr CHICOTE (César), chef du laboratoire municipal de Saint-Sébastien (Espagne).

Est proposé pour être membre résident :

M. POURET, 81, Grande-Rue, à Boulogne-sur-Seine, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. BRAEMER (Gustave), à Izieux (Loire), présenté par MM. FRIEDEL et DE CLERMONT ;

M. CHAMPIGNY, pharmacien de 1re classe, 3, rue du Chemin-de-Fer, à Saint-Denis, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. MORIN, professeur à l'Ecole de médecine de Besançon, présenté par MM. GENVRESSE et FOURNIER ;

M. GAMBIER, 147, rue de Nîmes, à Vichy, présenté par MM. MOUY et MOUREU ;

M. HANS MEYER, docteur ès sciences, adjoint au laboratoire de l'Université de Prague, présenté par MM. MEYERHOFFER et LE CHATELIER.

La Société a reçu :

L'*Intermédiaire des Biologistes* ;

Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie* ;

Le trente-quatrième fascicule du deuxième supplément au *Dictionnaire de Chimie*, de Wurtz ;

Le *Bulletin de la Presse;*

Les numéros 1, 2 et 3 des *Actualités chimiques;*

The proceedings and transactions of the Nova Scotian institute of science, vol. IX, 3e part.;

Das physikalisch chemische Institut des universität Leipzig (Ostwald).

M. le Président informe la Société de la mort de M. Aimé Girard, membre de l'Institut, professeur au Conservatoire des arts et métiers et à l'Institut agronomique. Il exprime le regret que la Société chimique, ayant les membres de son bureau dispersés durant les vacances universitaires, n'ait pas été représentée aux obsèques de celui qui fut l'un des fondateurs actifs de la Société chimique en 1858, l'un de ses collaborateurs de la première heure et son premier président durant l'année de sa fondation.

M. Aimé Girard était un des représentants les plus autorisés de la chimie agricole en France; tous ceux qui l'ont approché connaissaient l'affabilité de son caractère, ses élèves savent qu'il fut un professeur éminent dont la parole était empreinte, même dans les sujets techniques, d'une véritable éloquence.

M. le Président annonce que M. Sabatier, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse, fera une conférence le jeudi 12 mai, à 8 heures et demie, sur les acides sulfonés de l'azote.

MM. Bourcet et Berlemont présentent une nouvelle trompe aspirante et soufflante, sans aucune soudure, que tout chimiste peut construire lui-même. Cet appareil donne un vide aussi parfait que les meilleures trompes à ajutages utilisées couramment et, employée comme trompe soufflante, elle peut alimenter facilement un chalumeau de laboratoire et fournir de l'air comprimé sous la pression de 60 centimètres de mercure.

M. Auger présente un appareil permettant de maintenir une pression déterminée pour les distillations dans le vide; il est basé sur la rentrée méthodique d'air au moyen d'un levier actionné par une membrane de caoutchouc.

MM. Freundler et Marquis ont repris l'étude du carbure non saturé qui prend naissance en quantité notable dans la décomposition pyrogénée des pyromucates alcalino-terreux. Les auteurs ont réussi à différencier le carbure de l'allène auquel il ressemble par certaines de ses propriétés. Lorsqu'on traite, en effet, les *bromures* correspondant aux deux carbures par du benzoate d'argent, on

obtient dans le cas de l'allène un dérivé benzoylé liquide, non réducteur, et dans l'autre cas un dérivé solide qui, après avoir été chauffé avec de l'eau, réduit abondamment la liqueur de Fehling. Les auteurs se réservent de poursuivre ces recherches.

M. Blaise a obtenu, en réduisant l'anhydride de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique par l'amalgame de sodium, une olide qui, chauffée avec le cyanure de potassium à 280°, donne le nitrile acide correspondant à l'acide ββ-diméthylglutarique (amidoacide, F. 146°; phénylamide, F. 134°; acide, F. 102°; anhydride, F. 124°). La réduction a donc porté sur le groupe CO appartenant au carboxyle le moins énergique et l'olide obtenue est la diméthyl-2.2-butanolide-1.4 :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C-CH^2 \\ \quad | \qquad | \\ \quad CH^2\text{-}CO^2 .$$

Dans les mêmes conditions, on voit que l'olide isomère

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C-CO^2 \\ \quad | \qquad | \\ \quad CH^2\text{-}CH^2$$

aurait fourni l'acide αα-diméthylglutarique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 96. — Sur l'absorption de l'oxyde nitrique par les sels ferreux (1); par M. THOMAS.

C'est un fait connu depuis bien longtemps que tous les sels ferreux en solution absorbent le bioxyde d'azote. Les travaux classiques de Péligot (2), puis ceux plus récents de M. Gay (3) tendirent à prouver qu'on obtenait à l'état dissous des composés bien définis ayant une tension de dissociation à la température ordinaire. Par

(1) Ce mémoire, par suite d'erreur, n'a pas été inséré à sa place. La note parue dans le numéro du 20 avril en est la suite et devrait par conséquent suivre et non précéder cette communication.

(2) Péligot, *Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. 14, p. 17; 1833.

(3) Gay, *Thèse de doctorat*, 1885. Paris, Gauthier-Villars.

évaporation des solutions nitreuses, même dans une atmosphère de bioxyde d'azote, on obtient bien des cristaux noirs, mais ces cristaux ne renferment que des traces d'oxyde nitrique.

Quant à la quantité de gaz absorbé, les recherches de M. Gay l'ont conduit à formuler cette conclusion que la quantité de bioxyde d'azote absorbé par les sels de protoxyde de fer est :

1° *Indépendante du genre de sel;*

2° *Indépendante du degré de dilution de la solution;*

3° *Proportionnelle au poids de fer au minimum qu'elle contient;*

4° *Fonction de la température.*

Cette absorption est d'une molécule d'oxyde nitrique pour deux atomes de fer, au-dessus de 12°,5, et de deux molécules gazeuses pour trois atomes de fer, au-dessous de cette température.

Je montrerai successivement que :

1° *Tous les sels ferreux, sans exception, jouissent de la même propriété d'absorber l'oxyde nitrique en solution aqueuse* (Vérification de la loi de M. Gay).

M. Gay avait étudié l'absorption par le chlorure, le sulfate et le sulfate ammoniacal. L'absorption se produit de manière analogue avec les sels les plus variés tels que chlorate, perchlorate, bromure, bromate, iodure, sulfite, hyposulfite, hyposulfate, etc.

2° *Tous les sels ferreux conservent cette propriété lorsqu'on substitue à l'eau un autre solvant.*

L'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux dissous dans différents solvants est un point important à connaître, si l'on veut faire quelque hypothèse sur le mode d'action différent vis-à-vis de l'oxyde nitrique des sels ferreux solides et des sels ferreux dissous.

En effet, lorsqu'on prend la solution aqueuse d'un sel et qu'on la fait évaporer, soit dans le vide, soit par tout autre moyen, celle-ci abandonne le sel ferreux, en général bien cristallisé, sous forme d'hydrate. On est ainsi conduit à admettre que, dans les solutions aqueuses, les sels ferreux se trouvent non pas à l'état anhydre, mais en combinaison avec l'eau. Il en résulte que l'absorption d'oxyde nitrique pourrait être déterminée par l'existence de cet hydrate à l'état dissous.

J'ai donc été amené à rechercher si l'absorption se produit en substituant à l'eau d'autres solvants.

Solvant employé : alcool. — Graham (1), avait opéré en solution

(1) *Phil. magazine Annals*, t. 4, p. 231 et 266.

alcoolique et constaté que l'oxyde nitrique était également absorbé par le chlorure ferreux. *Il avait même montré que l'absorption était plus grande qu'en solution aqueuse*, et qu'un atome de fer était susceptible d'absorber une molécule de bioxyde d'azote. Du reste, tout le gaz se dégageait, soit par évaporation dans le vide, soit par concentration spontanée en abandonnant la liqueur à la température ambiante. Par suite, la solution alcoolique nitreuse avait des propriétés tout à fait comparables à celles de la solution aqueuse.

Non seulement le chlorure, mais tous les sels que j'ai essayés se comportent de la même façon. Citons le bromure et l'iodure.

Toutefois, comme Graham a montré que le chlorure ferreux était susceptible d'absorber la vapeur d'alcool aussi bien que la vapeur d'eau, et que, d'autre part, j'ai constaté que chlorure et bromure réagissent chimiquement sur l'alcool pour donner sans doute quelques combinaisons doubles analogues aux hydrates, on pourrait, ici encore, objecter que l'absorption peut être déterminée par ces combinaisons en solution et non par le sel ferreux lui-même.

Solvant employé : éther. — Lorsqu'on réduit une solution de chlorure ou de bromure ferrique par le bioxyde d'azote, *le sel ferreux formé reste en solution*, et la solution est fortement colorée en noir par la quantité d'oxyde nitrique qu'elle retient. Par évaporation de la liqueur, celle-ci se prend en un sirop dans lequel on peut apercevoir des cristaux parfois assez volumineux, que le microscope montre être des prismes d'un rouge vif, formant des macles et représentant le produit de la réaction du chlorure ferreux sur l'éther.

En employant l'acide acétique et le bromure d'éthylène, qui laissent par évaporation le sol ferreux anhydre, on peut, au contraire, démontrer que l'absorption gazeuse est bien produite par le sel ferreux lui-même.

Solvants employés : acide acétique, bromure d'éthylène. — L'acide acétique employé cristallisait à 16°,25, et par suite se trouvait dans un état de pureté suffisant pour les expériences.

L'absorption de l'oxyde nitrique se produit en solution acétique, comme en solution aqueuse, alcoolique ou éthérée.

Le bromure d'éthylène se comporte en tous points comme l'acide acétique.

3° *L'absorption de l'oxyde d'azote est variable suivant le solvant employé.*

Ceci résulte des chiffres donnés pour l'absorption par le chlorure

ferreux en solution aqueuse, par M. Gay, en solution alcoolique, par Graham.

Absorption en solution aqueuse
(Gay).

	Pour 56 de fer.	Pour 100.
De 4 à 12°.................	19.48	34.78
De 16 à 22°................	15.00	26.78
A 25°......................	10.80	18.92

Absorption en solution alcoolique
(Graham).

Les données du mémoire de Graham conduisent à une teneur en bioxyde d'azote supérieure à 50 0/0.

J'ai, du reste, repris ces expériences et déterminé avec précision la quantité de gaz absorbé. Les absorptions ont été déterminées en volume. Voici le mode opératoire :

Dans une éprouvette graduée, reposant sur la cuve à mercure, on introduisait un certain volume d'une solution de chlorure ferreux renfermant un poids déterminé de fer. A l'aide d'une deuxième éprouvette graduée, on y faisait passer un volume de bioxyde d'azote connu. Le gaz était préparé par l'action de l'acide azotique sur le mercure; l'attaque du cuivre par l'acide azotique donne, en effet, non seulement du protoxyde d'azote comme impureté, mais encore de l'azote dont on ne peut se débarrasser. Je donnerai quelques chiffres :

I. $12^{cc},2$ d'une solution renfermant $4^{gr},6$ pour 1000^{cc} ont absorbé $21^{cc},5$ à la température de 17°.

II. $12^{cc},5$ de la même solution ont absorbé $23^{cc},4$ à la température de 15°.

Ce qui donne pour 100 de fer en AzO :

I. A 17°..........................	51.37
II. A 15°..........................	54.57

Ces nombres, comme on le voit, sont tout à fait comparables à ceux trouvés par Graham.

Remarques. — Les volumes gazeux mesurés ont été ramenés à 0°. Pour déterminer exactement les volumes non absorbés, la lecture de ceux-ci a été faite sous la pression de 760 mm. augmentée de la pression de tension maxima du solvant. Cette tension négligeable pour l'eau ne l'est plus pour l'alcool.

Dans un prochain mémoire, j'étudierai l'absorption de l'oxyde nitrique par le bromure et l'iodure ferreux.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée
de la Faculté des sciences.)

N° 97. — Sur un vin en blanc de la Mitidja, à faible extrait; par M. H. MALBOT.

J'ai eu à examiner, avec MM. Simon et Mége, un vin *en blanc* de la Mitidja, à faible extrait, qui avait été déjà soumis à deux séries d'analyses. Je désignerai les 2 premières séries d'analyses, par les lettres A et B, et la 3e par la lettre C.

D'après la série d'analyses A, sur 9 échantillons, il y en avait un (l'échantillon 9) pour lequel le rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait ne dépassait la limite 6,5 assignée (pour les vins blancs) par l'instruction du comité consultatif des Arts et manufactures, pour se prononcer sur le vinage, que de 0,1, ce qui rentrait dans la tolérance admise, et un autre échantillon (l'échantillon 76) pour lequel le même rapport était inférieur à la limite 6,5; mais, pour les autres échantillons, ce rapport était supérieur à la limite 6,5 d'un écart plus grand que la tolérance admise, en sorte que ces échantillons devaient être considérés, d'après l'instruction précitée, comme vinés.

D'après la série d'analyse B, pour tous les échantillons, le rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait était inférieur à la limite 6,5, en sorte qu'aucun d'eux ne pouvait être considéré comme viné.

C'est en raison de cette divergence que la série d'analyses C a été faite.

Nous nous sommes placés, pour la détermination de l'extrait sec, exactement dans les conditions indiquées par l'instruction du comité des Arts et manufactures; nous avons obtenu des résultats très concordants, et d'après lesquels tous les échantillons ont été ramenés à un cas unique, celui où le rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait dépasse la limite 6,5.

Néanmoins nous n'avons pas cru pouvoir en conclure que ce vin eût été viné. En effet, si l'on calcule le titre alcoolique qui devrait correspondre à l'extrait trouvé d'après le rapport 6,5, et qu'on fasse la somme : alcool + acide, on obtient un résultat supérieur à la limite 12,5 assignée par l'instruction du comité des Arts et manufactures, pour caractériser le mouillage. Par conséquent, ce vin ne peut être considéré comme mouillé.

Or ce vin ayant un titre alcooliqué assez faible, compris entre 10° et 10°,2, au lieu d'un titre élevé, comme 14° ou 14°,9, n'aurait pu être viné pour l'intérêt attaché au vinage même, mais seulement pour l'intérêt attaché à un mouillage qui aurait accompagné

SÉRIE A.

	ÉCHANTILLONS								
	9.	59.	75.	76.	78.	79.	80.	81.	82.
Extrait sec à 100°, par litre	12gr,12	12gr,05	11gr,30	12gr,17	11gr,52	11gr,80	11gr,45	11gr,70	11gr,45
Alcool 0/0, en volume	10,0	10,1	10,0	9,9	10,2	10,2	10,1	10,2	10,3
Acidité, en acide sulfurique SO^4H^2, par litre	4gr,15	4gr,10	4gr,35	4gr,20	3gr,90	4gr,10	4gr,00	3gr,30	4gr,00
Rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait	6,6	6,7	7,0	6,3	7,0	6,9	7,0	6,9	7,0
Somme : alcool + acide	14,15	14,20	14,35	14,10	14,10	14,30	14,10	13,50	14,30

SÉRIE B.

	ÉCHANTILLONS								
	9.	59.	75.	76.	78.	79.	80.	81.	82.
Extrait sec à 100°, par litre	14gr,72	14gr,76	14gr,68	14gr,20	13gr,60	15gr,20	13gr,92	14gr,32	13gr,48
Alcool 0/0, en volume	9,9	10,10	10,15	9,9	10,25	10,15	10,15	10,2	10,2
Acidité, en acide sulfurique SO^4H^2, par litre	4gr,05	4gr,03	3gr,84	3gr,92	3gr,70	3gr,82	3gr,82	3gr,67	3gr,80
Matières réductrices évaluées en glucose	0,43	0,51	0,57	0,47	0,42	0,52	0,58	0,56	0,66
Rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait	5,38	5,47	5,53	5,57	6,02	5,34	5,83	5,60	6,05
Somme : alcool + acide	13,95	14,13	13,99	13,52	13,95	13,97	13,97	13,87	14,00

Série C.

	Échantillons									
	9.	59.	75.	76.	78.	79.	80.	81.	82.	Échantillon moyen.
Extrait sec à 100°, par litre	11gr,85	11gr,64	11gr,82	11gr,62	11gr,26	11gr,80	11gr,55	11gr,71	11gr,56	11gr,55
Cendres, par litre	1,89	1,78	1,87	1,82	1,77	1,80	1,80	1,82	1,80	1,80
Alcool 0/0, en volume	10,0	10,05	10,1	10,0	10,25	10,1	10,15	10,15	10,1	10,15
Acidité, en acide sulfurique SO^4H^2, par litre	3gr,98	4gr,00	3gr,93	3gr,93	3gr,70	3gr,85	3gr,83	3gr,70	3gr,82	3gr,93
Matières réductrices évaluées en glucose, par litre	moins de 1 gramme									
Bitartrate de potassium, par litre	3gr,64	3gr,40	3gr,57	3gr,32	3gr,22	3gr,36	3gr,27	3gr,25	3gr,43	3gr,50
Sulfate de potassium, par litre	moins de 1 gramme									
Chlorure de sodium, par litre	moins de 1 gramme									
Rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait	6,79	6,95	6,87	6,92	7,33	6,89	7,07	6,97	7,03	7,07
Somme : alcool + acide	13,98	14,05	14,03	13,93	13,95	13,95	13,98	13,85	13,92	14,03
Somme : alcool + acide, en ramenant le titre alcoolique à la valeur correspondante au rapport 6,5	13,58	13,40	13,48	13,23	12,80	13,40	13,13	13,15	13,12	13,28

le vinage, et comme rien n'autorise à supposer qu'il ait été mouillé, on ne peut conclure, dans ces conditions, qu'il ait été viné.

On ne peut d'ailleurs, en écartant tout mobile intéressé, supposer non plus que le vin ait été légèrement viné, pour aider à sa conservation, parce que ce vin ayant été fait *en blanc*, contenait normalement une teneur d'acide sulfureux suffisante quoique minime, pour assurer sa conservation, sans qu'on prît le soin superflu d'y ajouter quelques dixièmes de degré d'alcool.

Il y avait donc lieu de rechercher si la richesse alcoolique de ce vin, relativement à son extrait sec, ne peut pas et même ne doit pas s'expliquer par des causes purement naturelles.

Le cépage qui a fourni ce vin est du cinsaut planté dans un terrain très humide, possédant une nappe d'eau très voisine de la surface, et qui a donné un rendement de 200 hectolitres à l'hectare.

Ces circonstances tendent à affaiblir considérablement l'extrait, tout en laissant le titre alcoolique dans le voisinage de 10°, si, comme cela a eu lieu, le raisin a été vendangé suffisamment mûr.

Pour la vinification du cinsaut en blanc, on n'a pris que la 1re moitié du jus, fournie par un foulage modéré, et le reste du jus et la râfle ont été ajoutés à la vendange des autres raisins de couleur, pour fournir du vin rouge. Cette manière de procéder, qui avait pour objet d'obtenir un vin blanc aussi incolore que possible, a eu pour résultat de rendre l'extrait de ce vin blanc aussi faible que possible, une grande partie des substances qui seraient entrées en solution dans ce vin, pour former l'extrait, se trouvant dans la portion du cinsaut qui a été mélangée aux raisins des autres cépages de couleur.

D'autre part, la fermention du cinsaut en blanc ayant eu lieu sur des jus en dehors du contact de la râfle, cette circonstance favorise la richesse relative de l'alcool ; de plus la fermentation a été menée rapidement, car elle a été effectuée en 3 jours, ce qui favorise encore la richesse relative de l'alcool, en évitant le développement des ferments de maladie ; enfin, pendant le cours de la fermentation, on a empêché la température de s'élever au delà de 35°, à l'aide d'un réfrigérant, ce qui a favorisé encore la richesse relative de l'alcool, en complétant l'ensemble des conditions les meilleures de la vinification.

Ainsi les conditions de terrain, de rendement et de vinification ont concouru, les unes à rendre l'extrait aussi faible que possible ; les autres à rendre la richesse alcoolique aussi grande que possible, si bien que le rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait se trouve plus grand que 6,5, alors qu'il aurait eu cette

valeur ou une plus petite, dans des conditions de vinification moins favorables, si, par exemple, la vinification avait été moins soignée et, en particulier, si l'intervention du réfrigérant n'était venue s'opposer à toute déperdition d'alcool.

L'écart du rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait, avec la limite 6,5 ordinairement admise, s'explique donc, dans les conditions actuelles, par des causes purement naturelles.

N° 98. — Isoquinoléine et tétrahydroisoquinoléine; par M. Marcel DELÉPINE.

L'union du noyau benzénique et du noyau pyridique pour former la base C^9H^7Az peut s'effectuer de deux manières et engendrer deux isomères, la quinoléine et l'isoquinoléine :

Quinoléine. Isoquinoléine.

Dans une note récente (*Bull.*, t. **19**, p. 403), j'ai étudié la première de ces bases et son hydrure; je me propose aujourd'hui d'étudier la seconde et également son hydrure; il est intéressant, en effet, de s'assurer si les analogies ou les différences chimiques signalées dans les deux séries de corps peuvent être perçues par les méthodes thermochimiques.

Je suis parti d'un échantillon d'isoquinoléine pure, magnifiquement cristallisé, fondant à 23°, bouillant à 243° sans aucune variation. Après en avoir prélevé la dose nécessaire à la combustion dans la bombe, j'ai effectué les opérations suivantes : dissolution à 22° dans l'acide chlorhydrique (1 mol = 4 lit.), l'isoquinoléine étant prise sous les formes solide, surfondue et hydratée ($2H^2O$); les diverses solutions évaporées ont fourni le chlorhydrate solide dont on a pris la chaleur de dissolution, toujours vers 22°; ces solutions ont servi ensuite à étudier l'action d'un 2e équivalent d'acide et le déplacement de la base par la potasse. L'hydrogénation a été faite par l'alcool et le sodium; l'hydrure a été séparé sous forme de combinaison sulfocarbonique $CS^2(C^9H^{11}Az)^2$, laquelle, décomposée par HCl, a fourni du premier jet le chlorhydrate $C^9H^{11}Az.HCl$, fusible à 197°. Il était alors facile d'ordonner méthodiquement, comme ci-dessus, les réactions nécessaires à l'étude de l'hydrure.

Beilstein indique que l'isoquinoléine attire l'acide carbonique de

l'air; il est vrai que cette base se liquéfie par exposition à l'air et augmente considérablement de poids, mais c'est parce qu'elle est hygroscopique comme la quinoléine; saturée d'eau, elle prend environ deux molécules à 10°, mais la moindre élévation de température trouble cet hydrate liquide, fait en relation immédiate avec le faible dégagement de chaleur qui accompagne l'union des composants (0^{Cal},94).

Isoquinoléine C^9H^7Az. — Chaleur de combustion par gramme à l'état solide :

8701,2 et 8710,0; en moyenne 8705^{cal},6;

		Cal
d'où	Chaleur de combustion à vol. const.........	1123,0
	— à press. const.......	1123,7

soit pour chaleur de formation :

$C^9 + H^7 + Az = C^9H^7Az$ sol............... -33^{Cal},5

Hydro-isoquinoléine $C^9H^{11}Az$. — Liquide bouillant à 234°, attirant l'acide carbonique de l'air, comme la benzylamine. Sa combustion a dégagé par gr. :

9129,4 et 9122,5; en moyenne 9122^{cal},95.

soit, pour $C^9H^{11}Az$ liq. = 133 gr.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1213,75
— à press. const.......	1215,0

et pour chaleur de formation :

$C^9 + H^{11} + Az = C^9H^{11}Az$ liq............. $+ 13^{Cal}$,2

Sels. — Je n'ai étudié que les chlorhydrates; je joins, à titre de comparaison, les données correspondantes relatives à la benzylamine, à son isomère, la méthylaniline, et enfin à l'hydroquinoléine :

NOM ET ÉTAT de la base.	CHALEUR DE FORMATION. Base HCl diss. Sel dissous. HCl = 4 lit.	CHALEUR DE FORMATION. Base HCl diss. Sel dissous. 2HCl = 6 lit.	CHALEUR DE FORMATION. Base HCl gaz Sel solide.	CHALEUR DE FORMATION. Tout dissous.	CHALEUR de dissolution du chlorhydrate. (1 mol = 4 lit.)
	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
Isoquinoléine liquide....	6,35	6,40	27,0	»	−3,25
— solide....	5,01	»	25,66	»	»
— hydratée..	5,41	»	»	»	»
Hydro-isoquinoléine liq..	12,93	»	34,29	9,92	−3,96
Benzylamine liquide....	15,46	»	36,69	12,90	−3,83
Méthylaniline liquide...	6,90	8,20	21,3+D	»	−D
Hydroquinoléine liq....	7,15	7,25	28,05	»	−3,50

De ces données, on tire d'abord pour chaleur de fusion de l'isoquinoléine, abstraction faite de la différence inconnue des chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide, $-F = 1^{Cal},34$, et pour chaleur d'hydratation $0^{Cal},94$; pour chaleur de dissolution de l'hydro-isoquinoléine $+ 3^{Cal}$, valeur que j'ai retrouvée par une détermination directe.

Le déplacement de l'isoquinoléine dans son chlorhydrate par la potasse a donné, à 20°, 8^{Cal}; si l'isoquinoléine était déplacée à l'état anhydre, on aurait $13,6 - 6,25 = 7^{Cal},25$; cette opération montre que la base est bien déplacée sous forme d'hydrate; la valeur calculée serait $13,6 - 5,41 = 8^{Cal},2$; le faible écart avec l'expérience vient de ce fait que l'hydrate se dissout partiellement en absorbant de la chaleur (comme pour la quinoléine).

Nous pouvons encore en tirer d'autres conséquences; pour la chaleur de formation de l'isoquinoléine liquide on aurait $-33,5 - 1,34 = -34^{Cal},84$, nombre fort voisin de celui obtenu pour la quinoléine ($-32^{Cal},8$); le parallélisme se soutient également dans les sels; par contre, l'hydrogénation dégage sensiblement plus de chaleur :

(iso) C^9H^7Az liq. $+ 2H^2 = C^9H^{11}Az$ liq. .... $+ 2 \times 23^{Cal},5$

au lieu de $2 \times 16^{Cal},6$; mais c'est surtout dans les sels que se manifeste une profonde divergence entre les hydrures des deux bases. Tandis que l'hydroquinoléine se rapproche tout à fait des anilines, l'hydroisoquinoléine montre d'étroites affinités avec les bases fortes, comme la benzylamine. Ce sont là des résultats très importants que l'on peut faire apparaître en comparant les formules de l'hydroquinoléine et de la méthylaniline, d'une part, et celles de l'hydro-isoquinoléine et de la benzylamine, d'autre part :

```
          H                            CH²
         /                            /  \
   C⁶H⁴<    H                  C⁶H⁴<     CH²
         \  |                         \   |
          \ CH²                        \  CH²
           /                            \/
         AzH                           AzH
     Méthylaniline.               Hydroquinoléine.

          H                            CH²
         /                            /  \
   C⁶H⁴<    H                  C⁶H⁴<     CH²
         \  |                         \   |
          \ AzH                        \  AzH
           /                            \/
         CH²                           CH²
     Benzylamine.                 Hydro-isoquinoléine.
```

La différence entre les deux termes de chaque groupe réside dans la substitution de $-CH^2 \cdot CH^2-$ à $-H,H-$; les premiers sont des anilines substituées et en possèdent la faible basicité; les seconds sont des benzylamines, bases fortes.

De plus, de même que la chaleur de formation de la benzylamine (+ 2,0) dépasse celle de la méthylaniline (— 3,4), de même celle de l'hydro-isoquinoléine (+ 13,2) surpasse celle de l'hydro-quinoléine (+ 0,4).

Ces résultats montrent jusqu'à quel point il est possible d'utiliser les données thermochimiques pour l'étude des fonctions des corps.

N° 99. — Sur les dérivés de la cinchonine; par M. E. GRIMAUX.

MM. Kœnigs et Comstock ont fait connaître, en 1885, l'existence d'un corps obtenu en traitant par le brome le produit brut de l'oxydation de la cinchonine et lui ont attribué la formule $C^9H^{15}Br^2AzO,{}^1/_2H^2O$.

En 1892, j'ai repris, avec l'aide de MM. Gerber, l'étude de ce corps, dont la formule me paraissait douteuse, et j'en ai préparé plusieurs dérivés qui m'ont amené à attribuer au corps de Kœnigs et Comstock la formule $C^9H^{14}BrAzO^2,HBr$, et le point de fusion 244-245°. Parmi ces dérivés, j'ai isolé un composé non bromé $C^9H^{14}(OH)AzO^2,H^2O$, un dérivé nitrosé, un produit d'hydrogénation que j'avais isolé à l'état de dérivé acétylé fusible à 112°,5-113° ; ce dérivé acétylé présentait, par sa composition et ses propriétés, de grandes ressemblances avec l'acétyl-cincholeupone de M. Skraup. Je me suis, à cette époque, adressé à celui-ci, qui a eu la grande obligeance de m'envoyer un échantillon d'acétyl-cincholeupone, et j'ai pu ainsi constater que le corps que j'avais découvert en était différent.

Voulant alors compléter ces résultats par de nouvelles analyses, j'en fus empêché par le manque de matière première et par le départ de mon collaborateur, M. Gerber; j'eus tort néanmoins de ne pas publier alors les résultats que j'avais obtenus.

Occupé d'autres travaux, j'ai repris ces recherches seulement l'an passé et je les avais complètement terminées, quand je m'aperçus que M. Kœnigs était arrivé au même résultat dès 1894. Aussi n'avais-je pas l'intention de faire connaître mes recherches; mais M. Friedel m'a fait remarquer qu'il n'était pas inutile, dans cet ordre de recherches si difficiles, d'apporter une confirmation aux résultats obtenus par M. Kœnigs, d'autant plus que je suis arrivé aux mêmes conclusions que lui par des voies toutes différentes, et que j'ai eu l'occasion d'isoler quelques espèces chimiques nouvelles.

Mais il est bien entendu que, pour élucider la nature du corps bromé de MM. Kœnigs et Comstock, la priorité appartient tout entière à M. Kœnigs.

M. Kœnigs, en 1894, a isolé les produits d'oxydation de la cinchonine, le *méroquinène* $C^9H^{14}AzO^2$, et l'a transformé par l'action du brome en un dérivé $C^9H^{14}BrAzO^2,HBr$ dont il a montré l'identité avec le corps qu'il avait isolé, en collaboration avec Comstock en 1885, et représenté alors par la formule $C^9H^{15}Br^2AzO,{}^1/_2H^2O$.

C'est par une voie toute différente que je suis arrivé à des résultats semblables. Je suis parti du corps bromé, et, par hydrogénation, j'ai obtenu un corps que j'ai isolé à l'état de dérivé acétylé. Les corps que j'ai obtenus sont donc des dérivés du méroquinène; c'est comme tels que je les décrirai.

Le point de départ de mes recherches a été le corps bromé obtenu, suivant les indications de Kœnigs et Comstock, en traitant par le brome le produit d'oxydation brut de la cinchonine et de la quinine. J'ai constaté par les analyses et les dédoublements qu'il renfermait $C^9H^{14}BrAzO^2,HBr$. Il s'obtient à l'état de pureté, en aiguilles dures et brillantes, par des cristallisations dans cinq parties d'eau bouillante.

Ce corps, bromhydrate de bromo-méroquinène de Kœnigs, présente une réaction acide. Par l'action de l'azotate d'argent à froid, il ne perd qu'un atome de brome (1).

Traité par l'acide picrique ou le picrate de potasse, il remplace un seul groupe HBr par l'acide picrique et fournit un picrate de bromoméroquinène $C^9H^{14}BrAzO^2$,

$$C^9H^{14}BrAzO^2,C^6H^3(AzO^2)^3OH \text{ (2).}$$

Ce picrate s'obtient facilement en prenant 3gr,30 de bromhydrate, 2gr,50 d'acide picrique et une quantité de potasse dissoute dans l'eau, suffisante pour saturer tout l'acide picrique. On porte à l'ébullition ; par refroidissement le picrate de bromoméroquinène se sépare en beaux cristaux jaunes, formés de lamelles peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 80 parties d'eau bouillante, fusibles à 203-204°, il ne perd pas d'eau dans le vide sec; il ne précipite pas par l'azotate d'argent.

Le bromhydrate $C^9H^{14}BrAzO^2,HBr$ donne aussi un dérivé nitrosé; pour préparer celui-ci, ou dissout le bromhydrate dans 40 parties d'eau, on ajoute une molécule d'azotite de sodium et une molécule d'acide bromhydrique en solution concentrée. Au bout de vingt-quatre heures, le dérivé nitrosé $C^9H^{13}BrAzO^2,AzO$ se sépare en cristaux nacrés, fusibles à 87°,5-88° (3).

(1) *Analyse.* — Trouvé : Brome, 24.27, 24.40, 24.32 — calculé : 24.31.

(2) Le dosage du brome a donné : Brome 16.41, 16.78, 16.35 — calculé : 16.73.

(3) *Analyse.* — Trouvé : Brome, 28.85 — calculé : 28.87.

Chauffé avec de la potasse concentrée au bain-marie, le bromhydrate de bromoméroquinène se dissout ; par le refroidissement, on obtient un dépôt de cristaux en paillettes nacrées ; ce corps précipite à froid par l'azotate d'argent ; il n'est pas encore fondu à 230°, et plus fortement chauffé, il se détruit ; calciné sur la lame de platine, il donne un charbon volumineux, mélangé de bromure de potassium. Le dosage du brome et celui du potassium conduisent à une formule représentant une combinaison de bromoméroquinène et de bromure de potassium $C^9H^{14}BrAzO^2,KBr$ (1).

Acétyl-méroquinène. — Ce corps a été obtenu par réduction du bromhydrate de bromoméroquinène. La réduction a été opérée en chauffant au bain-marie, pendant vingt-quatre heures, 5 gr. de bromhydrate avec 100 cc. d'eau et 2 gr. de poudre de zinc ; on a éliminé le zinc en solution par l'hydrogène sulfuré et l'acide bromhydrique par l'hydrate d'argent. La solution évaporée dans le vide a laissé une masse gommeuse, qui a refusé de cristalliser ; on l'a transformée en dérivé acétylé en la chauffant avec de l'anhydride acét. Par un séjour prolongé dans l'air sec, on obtient des cristaux que l'on purifie en les traitant d'abord avec de l'éther, puis avec de l'eau froide ; on obtient ainsi de petits cristaux blancs, opaques, fusibles à 112°,5, qui constituent l'acétylméroquinène $C^9H^{14}AzO^2,C^2H^3O$ (2).

C'est ce corps que j'avais cru d'abord identique avec l'acétylcincholeupone de M. Skraup.

Oxyméroquinène.— J'avais obtenu ce corps en traitant le bromhydrate par un excès d'hydrate d'argent. On dissout le bromhydrate dans l'eau chaude, on porte à l'ébullition, on filtre et, dans la liqueur filtrée, on sépare l'argent dissous par une quantité d'acide chlorhydrique strictement nécessaire ; on évapore dans le vide sec et l'on obtient, pour 5 gr. du corps mis en réaction, 1gr,93 d'une matière gommeuse, que l'on fait cristalliser en la dissolvant dans 5 cc. d'alcool méthylique, et ajoutant 80 cc. d'éther. Après vingt-quatre heures, l'oxyméroquinène s'est déposé sous forme de petits cristaux blancs, insolubles dans l'éther et le chloroforme, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'alcool méthylique. Leur solution a une réaction très alcaline. Ils se décomposent sans fondre par la chaleur, ils renferment : $C^9H^{15}AzO^3,H^2O$ (3).

(1) *Analyse.* — Trouvé : Brome, 44.37; potassium, 10.94 — calculé : brome, 43.58; potassium, 10.62.

(2) *Analyse.* — Trouvé : Carbone, 61.69; hydrogène, 8.41 — calculé : carbone, 62.56; hydrogène, 8.05.

(3) *Analyse.* — Trouvé : carbone, 53.51, 53.80; hydrogène, 8.51, 8,47 — calculé : carbone, 53.28, hydrogène, 8.37.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 MAI 1898.

Présidence de M. HANRIOT, *vice-président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. POURET, 81, Grande-Rue, à Boulogne-sur-Seine.

Sont nommés membres non résidents :

M. BRAEMER (Gustave), à Izieux (Loire);

M. CHAMPIGNY, pharmacien de 1re classe, 3, rue du Chemin-de-Fer, à Saint-Denis;

M. MORIN, professeur à l'Ecole de médecine de Besançon;

M. GAMBIER, 147, rue de Nîmes, à Vichy;

M. HANS MEYER, docteur ès sciences, adjoint au laboratoire de l'Université de Prague.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. ESMÉNARD (Emile), pharmacien, 73, rue Oberkampf, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL;

M. BERTHE, pharmacien, 36, Grande-Rue, à Créteil, présenté par MM. CHARON et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. SANTONI, pharmacien de 1re classe, à Ajaccio (Corse), présenté par MM. EURY et DELÉPINE;

M. PINARD, pharmacien, 22, rue de l'Arsenal, à Angoulême, présenté par MM. CHARON et BÉHAL;

M. MEYER (Raymond-Camille), ingénieur des arts et manufactures, 9, rue Braconnot, à Nancy, présenté par MM. HALLER et BÉHAL;

M. Collin (Henri-Victor-Albert), 6, rue de la Rivière, à Malzéville (par Nancy), présenté par MM. Haller et Béhal ;

M. Tétry (Léon-Alexandre), 1, place de la Carrière, à Nancy, présenté par MM. Haller et Béhal.

M. Jaubert (George-F.) a déposé un pli cacheté à la date du 9 mai 1898.

La Société a reçu :

Deux volumes de la *Petite Encyclopédie pratique de chimie industrielle*, de M. Billon : *Produits nitrés et ammoniacaux ; le chlore et ses derivés ;*

La *Levure pure en distillerie*, de M. G. Jacquemin ;

L'*Amélioration des vins par les levures sélectionnées de l'Institut la Claire*, de M. G. Jacquemin ;

Les *Théories physico-chimiques*, de M. Reychler ;

Tobacco soils of the United States ;

Diverses notes de l'Université de l'Illinois ;

Agricultural Experiment station, The John crerar Library third annual report (1897) ;

Le *Bulletin mensuel de la Chambre de commerce française*, de Montréal ;

Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, de Fernbach ;

Le *Bulletin de la Presse ;*

Le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*.

M. Moissan communique à la Société une lettre de M. Dewar, qu'il a reçue mercredi dernier et qui lui annonce qu'il a liquéfié l'hydrogène en grande quantité et l'hélium.

M. Moissan a tenu à apporter à la Société la primeur de cette communication.

M. Mouneyrat, dans l'espoir d'obtenir (CCl≡CCl) par perte de deux molécules d'HCl, d'une molécule de ($CHCl^2$-$CHCl^2$), a fait agir sur ce dernier corps le $AlCl^3$. Il n'a pas réussi à obtenir CCl≡CCl. Il s'est produit une transposition moléculaire dans $CHCl^2$-$CHCl^2$; il n'a eu que du tétrachloréthane dissymétrique CH^2Cl-CCl^3.

Le brome agissant sur $CHCl^2$-$CHCl^2$ en présence de $AlCl^3$ m donné deux produits chlorobromés : l'un, liquide répondant à la formule CHClBr-CHClBr; l'autre parfaitement cristallisé, répondant à

$C^2Cl^3Br^3$; c'est du tribromotrichloréthane dissymétrique encore inconnu.

L'hexachloréthane (CCl^3-CCl^3), préparé par l'un quelconque des procédés qu'il a déjà donnés, en agissant sur le benzène en présence de $AlCl^3$, ne lui a donné que de l'anthracène.

Le pentachloréthane sur le benzène, par la méthode de MM. Friedel et Crafts, lui a fourni du triphénylméthane $(C^6H^5)^3{\equiv}CH$ et de l'anthracène.

Le bichlorure de carbone $CCl^2{=}CCl^2$ lui a donné sur le benzène, par la même méthode, exclusivement de l'anthracène.

M. Delépine a étudié l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'aldéhyde formique. Il a pu extraire des produits de la réaction une substance cristallisée, fus. à 198°, répondant à la formule $C^5H^{10}Az^2S^2$. Il décrit les principales propriétés de ce corps ; entre autres, l'action de l'acide acétique sur sa solution alcoolique et chloroformique conduit à une autre substance également cristallisée fus. à 176°, de formule $C^9H^{18}Az^2S^6$; il attache une certaine importance à cette dernière réaction, car l'action de H^2S sur une solution acétique et chloroformique d'hexaméthylène-amine donne comme produit principal le corps fusible à 176°. Il espère pouvoir établir des relations entre ces produits et l'hexaméthylène-amine.

La thialdine formique $C^3H^6.S^2.AzH$ ne paraît pas devoir exister.

M. Bourcet présente une note sur l'absinthine qu'il a obtenue pure et cristallisée, ce qui lui a permis de déterminer sa formule qui est $C^{30}H^{40}O^8$.

MM. H. Le Chatelier et O. Boudouard exposent les résultats de leurs recherches sur l'inflammabilité des mélanges d'air et d'oxyde de carbone; ils ont étudié l'influence du diamètre des tubes dans lesquels se produit la combustion, l'influence de la pression et de la température.

Pour les mélanges d'air, d'oxyde de carbone et d'acétylène, — d'air, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ils ont vérifié l'exactitude de la formule

$$\frac{n}{N}+\frac{n'}{N'}=1,$$

dans laquelle n et n' sont les proportions de chacun des gaz, N et N' leurs limites d'inflammabilité individuelles.

Ils ont étendu leurs recherches aux mélanges d'air et de vapeurs; leurs expériences ont porté sur un certain nombre de corps organiques : les quantités de chaleur dégagées pendant la com-

bustion sont toutes comparables entre elles, sauf pour CS^2, H^2 et C^2H^2. Or ces trois corps sont formés avec absorption de chaleur.

M. Bouveault a eu entre les mains un mélange d'acides bibasiques provenant de l'oxydation de graisses et débarrassé des acides subérique, azélaïque et sébacique. Ce produit maintenu quelque temps à 200-220° puis distillé dans le vide s'est divisé en anhydride succinique bouillant à 130-140° sous 10 mill., et un mélange d'acides bouillant à 200-225° sous la même pression. Ce mélange a été pulvérisé et traité par l'éther froid; il est resté indissous de l'acide adipique que deux cristallisations dans l'eau ont rendu tout à fait pur.

L'acide dissous dans l'éther a été transformé à froid en sel de calcium; la solution de ce dernier portée à l'ébullition, abandonne un abondant précipité formé de pimélate de calcium, beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud. On en a régénéré de l'acide pimélique normal fondant à 103°. Laurent et Wirz avaient annoncé avoir obtenu cet acide dans l'oxydation des graisses, mais leurs produits fondant de 114 à 134° ont été reconnus par Geppe comme formés d'un mélange d'acides adipique et subérique.

Les eaux-mères calciques contiennent un sel très soluble d'où il est facile d'extraire de l'acide glutarique.

M. Ch. Moureu en faisant réagir le tétrabromure d'acétylène sur la pyrocatéchine disodée a obtenu un composé fusible à 89° (éthine-dipyrocatéchine) lequel hydrolysé par l'acide sulfurique dilué, se dédouble en pyrocatéchine et un nouveau corps fusible à 126°, doué de propriétés acides, décomposant les carbonates alcalins.

M. Béhal présente une note de M. Leys, *sur le dosage de l'acide formique en présence de l'acide acétique, de l'alcool, de l'aldéhyde, etc.*

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 11 MAI 1898.

Présidence de M. Haller.

M. Haller, poursuivant l'action des différentes aldéhydes sur le camphre et ses analogues, a préparé le pipéronylidène camphre en

traitant le camphre sodé par du pipéronal. Le produit ainsi obtenu $C^8H^{14}\langle{C=CH-C^6H^3<{O \atop O}>CH^2 \atop |\ CO}$ cristallise dans l'alcool et l'éther en aiguilles blanches et inodores fondant à 159°,5 et possédant le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +410°,58$ dans le toluène. Réduit en solution alcoolique au moyen de l'amalgame de sodium, ce composé fournit du pipéronylcamphre : $C^8H^{14}\langle{CH-CH^2-C^6H^3<{O \atop O}>CH^2 \atop |\ CO}$ fondant à 70° et dont le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +139°,84$. Dans la réaction du pipéronal sur le camphre sodé, on obtient comme produit secondaire un corps moins soluble dans l'alcool que le pipéronylidène camphre et fondant à 97°. Il cristallise en aiguilles ramifiées, possède la même composition que le pipéronal, mais en diffère par son odeur, qui est nulle, et par son poids moléculaire qui, d'après une série de déterminations cryoscopiques au sein du benzène, paraît être double de celui de l'aldéhyde primitive. Ce ne saurait être de la pipéronyloïne, qui prend naissance quand on traite une solution alcoolique de pipéronal par du cyanure de potassium, car cet isomère de notre composé fond à 118-120°.

M. Collin (Henri), en condensant au moyen du chlorure d'aluminium du dichlorure d'orthoxylyle $C^6H^4<{CH^2Cl \atop CH^2Cl}$ fondant à 54-55° (Colson, *Ann. Chim. Phys.*, t. **67**, VI, p. 108 ; Colson et A. Gauthier, *ibid*, t. **67**, II, p. 22) avec du benzène, a obtenu principalement du diphénylméthane fondant à 25-26° et distillant vers 270°. Ce carbure a, en outre, été caractérisé par son analyse, sa cryoscopie et son produit d'oxydation, la benzophénone, fondant à 48-48°,5.

M. Grégoire de Bollemont a étudié l'action de l'éther orthoformique sur le cyanacétate d'amyle en appliquant la réaction de Claisen sur les dérivés oxyméthyléniques (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **297**). Il fait bouillir un mélange de cyanacétate d'amyle, d'éther orthoformique et d'anhydride acétique, chasse les produits secondaires formés et obtient, par rectification dans le vide vers 211° (sous une pression de 35 mm.), une huile que les analyses permettent de considérer comme étant l'éthoxyméthylènecyanacétate d'amyle : ${CAz-C=CHOC^2H^5 \atop |\ COOC^2H^5}$. Cette huile, traitée par la quantité théorique d'hydrate de baryte, donne le sel de baryum correspondant, identique à celui décrit dans une précédente communication (*Bull. Soc.*

chim., 1898, p. 211). L'auteur a appliqué la même réaction au cyanacétate d'éthyle et obtient, par rectification dans le vide, un liquide incolore qui se prend aussitôt en une masse cristalline. Purifiée par cristallisation dans l'alcool, cette masse fournit de belles aiguilles blanches fondant vers 52°, très solubles dans l'alcool et l'éther et constituant l'éthoxyméthylènecyanacétate d'éthyle. Son sel de baryum s'obtient de la même manière que le sel de baryum du dérivé amylique correspondant et jouit de propriétés analogues.

M. Tétry a condensé le chlorure de phényloxanthranol, obtenu à l'état pur par MM. Haller et Guyot, respectivement avec le phénétol, l'anisol, la diméthylaniline et la diéthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium. Il a obtenu ainsi l'éthoxydiphénylanthrone, la méthoxydiphénylanthrone, la diméthylamidodiphénylanthrone et la diéthylamidodiphénylanthrone, de formule générale

$$\begin{matrix} C^6H^5 & & C^6H^4\text{-}R \\ & C & \\ C^6H^4 & & C^6H^4 \\ & CO & \end{matrix} .$$

R étant OC^2H^5, OCH^3 $Az(CH^3)^2$, $Az(C^2H^5)^2$.

M. G. Favrel obtient, en ajoutant du cyanacétate d'éthyle sodé à la solution aqueuse de chlorure de tétrazodiphényle, puis de la soude en excès et neutralisant par les acides, un précipité qui, desséché, est insoluble dans les dissolvants usuels. Sa solution dans l'aniline bouillante donne, par refroidissement, des cristaux fondant à 204-206° et qui possèdent la composition de la diphénylhydrazone cyanacétate d'éthyle. La diphénylhydrazone cyanacétate de méthyle constitue des cristaux microscopiques jaunes qui fondent en se décomposant vers 270°. L'orthoditolylhydrazone cyanacétate d'éthyle, obtenue d'une façon analogue, est soluble dans le chloroforme, d'où elle cristallise en lamelles microscopiques qui, chauffées lentement, fondent à 224-226°. Chauffé brusquement à 180°, ce corps fond, se solidifie de nouveau et fond à 224-226°. Soumis pendant longtemps à l'action de l'alcool bouillant, le corps primitif, donne le produit fondant à 224-226°, de même que si on effectue la cristallisation dans l'aniline bouillante. L'orthoditolylhydrazone cyanacétate de méthyle forme de petits cristaux bruns fondant avec décomposition à 270°. Tous ces éthers donnent des dérivés disodés qui s'obtiennent anhydres en les agitant avec de l'alcoolate de sodium. Ils se dissolvent aussi dans les solutions aqueuses alcalines.

L'acétylacétone donne, dans les mêmes conditions, la diphényl-

hydrazoneacétylacétone, que l'aniline bouillante laisse déposer en cristaux brunâtres fondant avec décomposition à 258-260°, et la ditolylhydrazone acétylacétone, qui cristallise dans l'aniline en cristaux rouges fondant avec décomposition à 250-252°. Ces deux derniers composés ne se dissolvent pas dans la soude comme les précédents.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 100. — Remarque sur le principe du travail maximum; par M. D. TOMMASI.

I. — On sait (1) que si l'on électrolyse une solution contenant une molécule d'azotate d'argent, 1, 2, 4, 8, 16, 32 molécules d'azotate de cuivre et 100 molécules d'eau, l'azotate de cuivre ne commence à être décomposé que lorsqu'il s'en trouve dans la solution un peu plus de 30 $(AzO^3)^2Cu$ pour 2 AzO^3Ag. En continuant à augmenter la dose d'azotate de cuivre, on finit par arriver à un terme où le dépôt renferme, pour un atome de cuivre, deux atomes d'argent.

Quand il se trouve dans la solution deux molécules d'azotate d'argent et 87 molécules d'azotate de cuivre, on obtient, comme produit de l'électrolyse, un atome d'argent et un atome de cuivre. Or, d'après la loi de Sprague (2), qui est la réciproque du principe du travail maximum, ce serait l'azotate d'argent qui devrait se décomposer d'abord, et puis ensuite l'azotate de cuivre, puisque la chaleur de décomposition de ce composé ($52^{cal},3$) (3) est bien supérieure à la chaleur de décomposition de la quantité équivalente d'azotate d'argent ($2\ AzO^3Ag = 17^{cal},4$) (3) et cependant, nous venons de voir que la composition du dépôt métallique variait suivant la proportion d'azotate de cuivre et d'azotate d'argent contenues dans la solution soumise à l'électrolyse.

II. — D'après les données thermiques, une solution de chlorate

(1) Voir D. TOMMASI, *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, p. 25.

(2) Les substances mises en liberté aux électrodes sont celles qui, pour se dégager, absorbent le moins d'énergie spécifique.

(3) Chaleurs de formation calculées d'après la loi des constantes thermiques de D. Tommasi.

de potassium étant soumise à l'action simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène électrolytiques devrait subir plutôt une réduction qu'une oxydation.

En effet, la réduction du chlorate dégage :

$$ClO^3K + 3H^2 = ClK + 3H^2O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 224^{cal},4$$

et son oxydation dégage :

$$ClO^3K + O = ClO^4K \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 17^{cal},6$$

Et cependant, l'expérience prouve que le chlorate se transforme en perchlorate.

III. — Si l'on acidule une solution de bioxyde d'hydrogène (H^2O^2) par l'acide sulfurique, on obtient au pôle négatif un dégagement d'hydrogène dû à la décomposition de l'eau, mais la réduction du bioxyde d'hydrogène n'a pas lieu.

Or, comment peut-on expliquer que l'hydrogène électrolytique, qui réduit cependant une foule de corps dont la décomposition absorbe de la chaleur, n'ait pas d'action sur le bioxyde d'hydrogène dont la décomposition, au contraire, a lieu avec dégagement de chaleur ?

En d'autres termes, pourquoi le courant électrique décompose-t-il de préférence l'eau dont la chaleur de décomposition est de — 69 cal. plutôt que d'agir sur le bioxyde d'hydrogène dont la chaleur de décomposition est de $+ 21^{cal},6$?

IV. — Nous avons constaté (1) un fait analogue avec le couple suivant :

Zinc, eau acidulée, vase poreux, bioxyde d'hydrogène additionné d'une goutte de solution de sulfate de cuivre, platine.

Dans ce couple, en effet, le dépôt de cuivre sur le platine se produit dès que le circuit est fermé et bien avant que le bioxyde d'hydrogène ait été décomposé. On observe donc, dans ce couple, ce fait singulier que l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau réduit de préférence le sulfate de cuivre (composé exothermique) dont la décomposition absorbe par conséquent de la chaleur, que le bioxyde d'hydrogène (composé endothermique) dont la décomposition a lieu, au contraire, avec dégagement de chaleur (1).

De l'ensemble de ces recherches, on peut déduire les lois suivantes :

1° *Lorsqu'un corps sera soumis à deux actions chimiques, la*

(1) D. Tommasi, *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, p. 526.

réaction qui dégagera la plus grande quantité de chaleur se produira toujours de préférence, pourvu toutefois qu'elle puisse être commencée ;

2° *Entre deux réactions chimiques, celle qui exigera le moins de chaleur ou d'énergie pour commencer, se produira toujours de préférence, quand bien même elle dégagerait moins de chaleur que l'autre réaction.*

D'après ce que nous venons d'exposer, il résulte que le principe du travail maximum est complètement faux et qu'il serait par conséquent à souhaiter qu'il fût remplacé par un nouveau principe de thermochimie plus conforme à l'expérience.

Ce nouveau principe de thermochimie, que nous proposons d'appeler *Principe du travail minimum*, pourrait s'énoncer ainsi :

La réaction chimique qui exigera le moins d'énergie (1) *pour être commencée se produira toujours de préférence, quelle que soit d'ailleurs la quantité de chaleur que cette réaction, une fois commencée, pourrait dégager ou absorber.*

N° 101. — Sur la réfraction atomique des métaux dans les carbonyles métalliques, et les formules de constitution de ces dérivés; par **M. A. J. FERREIRA da SILVA.**

Dans une note publiée tout récemment (2) M. Nasini, faisant la critique de quelques idées que j'ai émises sur la réfraction atomique des métaux dans les carbonyles métalliques (3), ne rend pas un compte exact de ma pensée, de sorte qu'on pourrait croire que j'ai déduit de fausses conclusions des observations expérimentales de MM. Nasini et Mond, au sujet de la réfraction moléculaire des carbonyles métalliques.

Voici, en effet, ce qu'écrit M. Nasini en se rapportant à la partie finale de ma note :

« Si on ne veut admettre que dans les carbonyles métalliques la réfraction du métal soit plus élevée, il faut admettre que celle du groupe CO est plus élevée, et que, par conséquent, dans le groupe même, tel qu'il se trouve dans les carbonyles, le carbone possède une réfraction plus grande qu'à l'ordinaire, non moindre, c'est-à-dire, précisément le contraire de ce que semble indiquer l'hypothèse de M. Ferreira da Silva ».

(1) Calorifique, lumineuse, électrique, etc.

(2) R. Nasini, Sulla refrazzione dei metallicarbonile, a proposito di una nota de M. Ferreira da Silva (*Gazz. chim. ital.*, 1897, t. 27, II, p. 556-559).

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1896, 3e série, t. 15, p. 835.

Et plus bas :

« L'hypothèse de M. Ferreira da Silva me semble une méprise s'il admet, comme il semble, que le carbone doit avoir dans les carbonyles métalliques une réfraction plus petite qu'à l'ordinaire; non justifiée par les faits, si au contraire il suppose, comme cela devra être, admettant que dans sa note il y a un *lapsus calami*, que la valeur de CO et non celui du métal soit plus grand; toujours inutile, parce que les mêmes exceptions se rencontrent dans les composés organo-métalliques, dans lesquels ni le métal, ni les groupes combinés avec lui n'ont changé ni d'atomicité, ni de fonction chimique. »

Il m'est facile de démontrer que mon hypothèse, basée sur quelques analogies bien constatées, ne consistait pas à admettre pour le carbone une atomicité moindre qu'à l'ordinaire dans les carbonyles métalliques.

Je faisais sentir, en effet, que MM. Mond et Nasini, pour calculer la réfraction atomique du nickel dans le nickel-tétracarbonyle $(CO)^4Ni$ *admettaient* que le pouvoir réfringent moléculaire b du composé déterminé expérimentalement, était égal à la somme du pouvoir réfringent atomique x du métal et de quatre molécules d'oxyde de carbone libre (Ni + 4CO), de sorte que si on désigne par a la réfraction moléculaire de l'oxyde de carbone, nous aurons :

$$x + 4a = b, \qquad x = b - 4a.$$

En faisant le calcul du pouvoir réfringent du métal de cette manière, on obtient pour x une valeur (24,09) environ deux fois et demie supérieure à la réfraction atomique du nickel (9,9) dans ses sels.

Me basant sur ce qui arrive dans les composés métalliques, dans lesquels la réfraction atomique augmente avec l'atomicité du métal, fait bien avéré pour le fer, le chrome et le manganèse, j'affirmais qu'il me paraissait plus raisonnable d'admettre que le carbone, bivalent dans l'oxyde de carbone C=O, mais tétravalent dans le groupe -CO- des carbonyles métalliques, a dans ces derniers une réfraction supérieure à celle qu'il possède dans l'oxyde de carbone libre, de sorte qu'en désignant par a' la réfraction du groupe -CO- et en appelant x' la valeur réelle de la réfraction atomique du nickel, on aurait :

$$x' + 4a' = b,$$

et vu que $a' > a$, ce sera $x' < x$.

La réfraction atomique du nickel calculée de cette manière doit

être moindre que dans l'hypothèse de M. Nasini, et on pourrait concevoir que, anormale dans cette dernière hypothèse, elle reviendrait normale dans la mienne.

Il n'y a aucune indécision ou obscurité dans cette manière de voir; et au reste l'idée s'était déjà présentée à M. Nasini en 1891, quand il écrivait que « naturellement l'hypothèse que le groupe CO a dans le nickel tétracarbonyle la réfraction qui possède l'oxyde de carbone à l'état libre, n'est pas complètement justifiée (1) ».

M. Nasini a eu le mérite de faire des déterminations expérimentales sur la réfraction moléculaire du nickel tétracarbonyle et de quelques composés organiques possédant le groupe -CO- dans leur molécule (2), tels que le quinone $CH.CH.(CO)^2.CH.CH$, le diacétyle $CH^3.CO.CO.CH^3$, le dipropionyle $C^2H^5.CO.CO.C^2H^5$, le tétrachlorotétracétohexaméthylène $CCl^2.(CO)^4.CCl^2$, le dibromodichlorotétracétohexaméthylène $CClBr.(CO)^4.CClBr$, le croconate de potassium $(CO)^3.(COK)^2$, et aussi de l'acide leuconique (3)

$$\left(C{<}^{OH}_{OH}\right)^5 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} HO\quad OH \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ {}^{HO}_{HO}{>}C\diagup\quad\diagdown C{<}^{OH}_{OH} \\ |\qquad\quad | \\ {}^{HO}_{HO}{>}C\text{——}C{<}^{OH}_{OH} \end{array}$$

Si nous réunissons toutes les déterminations expérimentales de M. Nasini, et en déduisons la valeur qui aurait le pouvoir réfringent du groupe -CO- en supposant normal celui du métal ou des autres éléments, nous trouvons, en faisant toujours usage de la formule en *n* (4), les résultats suivants :

(1) MOND et NASINI, Studii sul nickel tetracarbonile (*Gazz. chim. ital.*, 1891, t. 21, I, p. 501-509).

(2) MOND et NASINI, Studii sul nickel tetracarbonile, *loc. cit.*; NASINI et ANDERLINI, Sul potere refrangante dei composti contenenti il carbonile (*Gazz. chim. ital.*, 1894, t. 24, I, p. 157-169).

(3) M. Nasini a opéré sur un échantillon d'acide leuconique fourni par M. le professeur Nietzki, ayant pour composition $C^5O^{10}H^{10}$. De l'avis même de M. Nasini, dans les solutions aqueuses, l'acide leuconique passe de la structure acétonique ou carbonylique à la structure oxhydrilique, d'accord avec la formule du texte (NASINI et ANDERLINI, *loc. cit.*, p. 165 et 166). C'est à cause de cela que nous n'inscrivons pas les données numériques relatives à l'acide leuconique dans le tableau de la page suivante.

(4) Les valeurs adoptées sur ces calculs sont : C = 5; H = 1,3; Cl = 9,8; Br = 15,3; O de oxhydrile = 2,8; K = 7,85; Ni = 9,9; H^2O = 5,96; double liaison entre C = 2,40.

Réfraction calculée du groupe CO dans les composés organiques.

	Réfraction moléculaire (Nasini, Anderlini, Mond).	Réfraction du groupe CO calculée.
I. Quinone	48.27	9.13
Diacétyle	34.38	8.29
Dipropionyle	49.79	8.39
Tétrachlorotétracétohexamethylène	83.67	8.62
Dibromodichlorotétracétohexaméthylène	95.97	8.99
II. Nickel-tétracarbonyle	57.69	11.95
III. Croconate de potasse	86.48	18.39

On voit donc que dans tous les composés examinés par M. Nasini le pouvoir réfringent du groupe -CO- est supérieur à celui de l'oxyde de carbone libre (1), les petites différences dans les composés où n'entre pas le métal deviennent très considérables dans les carbonyles et autres composés organo-métalliques, soit que ce métal puisse varier de valence, comme le nickel ou le fer, soit qu'il s'agisse d'un métal, toujours monovalent, comme le potassium.

J'incline donc à penser qu'en face des données expérimentales de M. Nasini, la différence du pouvoir réfringent de CO libre et du groupe -CO-, différence réelle, n'est pas suffisante pour expliquer le pouvoir réfringent très élevé des carbonyles métalliques, mais qu'on ne peut l'expliquer aussi, comme le faisaient primitivement MM. Mond et Nasini, par une modification dans la valence du métal.

Il s'agit d'un cas où le pouvoir réfringent ne peut se considérer comme une propriété additive, ce qui arrive, d'après les expériences des savants italiens, lorsque les métaux ou le soufre et le phosphore font partie des molécules organiques.

Si j'ai séparé les carbonyles métalliques du croconate de potassium ce n'est pas parce qu'on y note des différences essentielles sous le point de vue de la réfraction, comme on pourrait le croire en lisant la note de M. Nasini, mais parce que la fonction chimique et les propriétés sont toutes différentes (2). Dans les formules que j'ai proposées, cette différence se traduit par le fait de ne pas y rencontrer un atome de métal faisant partie de l'anneau cyclique, à l'encontre des carbonyles métalliques où le nickel et le fer font partie de l'anneau. Je ne pourrais accepter la conclusion que les

(1) Cette valeur est 7,50 (Dulong).

(2) Ce n'est pas ici le lieu de développer ce sujet, auquel il est fait allusion dans la note critiquée par M. Nasini.

anomalies dans le pouvoir réfringent des corps organiques dans lesquels entrent deux métaux soient suffisantes, à elles seules, pour les rapprocher par leur constitution, ces anomalies se présentant dans des composés de constitutions très variées, de chaine fermée et ouverte.

La formule de constitution du nickel tétracarbonyle que j'ai attribuée à MM. Mond et Nasini se déduit de leurs considérations et de leurs paroles dans la note citée par M. Nasini (1). Elle ne peut être acceptée, et M. Nasini le reconnait actuellement.

La formule de constitution des carbonyles métalliques que j'ai proposée, quelle que soit la valeur des hypothèses qu'on présente pour donner l'explication de leur pouvoir réfringent très élevé, se trouve d'accord avec les principales réactions et propriétés de ces corps intéressants.

Je dois dire en terminant que ces formules ne sont au fond que celles de M. Gladstone, que je ne connaissais pas au moment d'écrire ma note et auxquelles renvoie M. Nasini dans sa note de 1894 (2).

N° 102. — Action du chlore sur le chlorure d'éthylène en présence du chlorure d'aluminium; par M. A. MOUNEYRAT.

La méthode de chloruration que j'ai indiquée dans le *Bulletin de la Société chimique* (3ᵉ série, t. 19-20, n° 5), appliquée encore au groupe de l'éthane, m'a permis d'obtenir un certain nombre de produits chlorés de cette série, qui jusqu'ici n'avaient pu être préparés par aucune méthode directe satisfaisante. J'ai montré dans ce même numéro du *Bulletin* que le chlorure d'aluminium doit, dans la série acyclique, sa puissante action chlorurante à la propriété qu'il possède de créer des chaines éthyléniques ou acétyléniques suivant le cas. C'est en rompant ces doubles ou triples liaisons que l'halogène se fixe sur ces derniers produits pour donner des corps plus chlorés que ceux d'où l'on est parti.

Il est donc nécessaire, pour connaitre la constitution des produits résultant de la chloruration du chlorure d'éthylène $CH^2Cl\text{-}CH^2Cl$ en présence du chlorure d'aluminium, de connaitre les corps résultant de la décomposition du chlorure d'éthylene seul en présence du chlorure d'aluminium.

(1) M. Schutzenberger les a présentées comme telles dans une note intitulée : Combinaisons métalliques de l'oxyde de carbone (*Agenda du chimiste* pour 1892, p. 540).

(2) *Gazz. chim. ital.*, 1894, t. 24, I. p. 157-158.

A cet effet 200 gr. de chlorure d'éthylène CH^2Cl-CH^2Cl parfaitement secs ont été placés avec 25 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé dans un ballon de 250 cc. de capacité également bien privé de toute trace d'eau et surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical. A l'aide d'un bain-marie on porte le ballon à la température de 80-85° ; un abondant dégagement de gaz chlorhydrique se produit. Si on dirige les gaz de la réaction dans de la potasse étendue afin de retenir l'acide chlorhydrique, il s'échappe un corps gazeux que la potasse ne peut absorber. Ce gaz recueilli dans un tube d'essai, sur la cuve à eau, brûle avec dépôt de charbon, et si on le dirige dans un tube sur les parois duquel on a au préalable fait couler du chlorure cuivreux ammoniacal, on obtient un précipité rouge. Ce gaz appartient donc au groupe des carbures acétyléniques. Pour en déterminer la nature, je l'ai dirigé dans du brome où il s'est absorbé complètement. Le brome traité, au bout de quelque temps, par la potasse, laisse un liquide huileux incolore plus lourd que l'eau répondant à la formule $C^2H^2Br^4$ c'est-à-dire au tétrabromure d'acétylène.

On en conclut que ce corps gazeux est de l'acétylène ($CH\equiv CH$) ; sa formation s'explique facilement par départ, sous l'influence du chlorure d'aluminium, de deux molécules d'acide chlorhydrique et d'une molécule de chlorure d'éthylène, ainsi que l'indiquent les équations suivantes :

$$(1) \quad CH^2Cl-CH^2Cl + AlCl^3 = CH^2Cl-CHCl-AlCl^2 + HCl,$$

$$(2) \quad AlCl^2-CHCl-CH^2Cl + AlCl^3 = AlCl^2-CHCl=CHCl-AlCl^2 + HCl,$$

$$(3) \quad AlCl^2-CHCl=CHCl-AlCl^2 = CH\equiv CH + 2AlCl^3.$$

Si on dirige dans le mélange précédent du chlore parfaitement sec, ce corps doit se combiner à l'acétylène au fur et à mesure de sa formation.

Pour effectuer cette réaction on prend les mêmes proportions de réactifs (CH^2Cl-CH^2Cl 200 gr. + $AlCl^3$ 25 gr.) que précédemment. Le ballon chauffé au bain-marie à 80-85° est surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical communiquant avec une série de laveurs à eau destinés à recueillir les produits volatils entraînés. A l'aide d'un tube, coudé à angle droit et plongeant jusqu'à un centimètre du fond du ballon, on fait arriver un courant de chlore parfaitement sec. Ce courant est maintenu pendant deux ou trois heures c'est-à-dire jusqu'à ce que l'halogène ne soit plus sensiblement absorbé. A ce moment le contenu du ballon est versé par petites portions dans de l'eau glacée additionnée d'HCl. L'huile

noirâtre tombée au fond du matras est entraînée à la vapeur d'eau, agitée d'abord avec de la potasse afin d'enlever le chlore, puis à l'eau distillée, enfin séchée au chlorure de calcium. Le liquide incolore ainsi obtenu est soumis à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à 3 boules. Entre 84-90° distille une assez grande quantité de liquide puis le thermomètre monte jusqu'à 130°. Le reste du produit passe tout entier entre 130-150°.

La portion recueillie entre 84-90° est constituée par du chlorure d'éthylène $CH^2Cl\text{-}CH^2Cl$ non attaqué. Quant à celle recueillie entre 130-150° on la soumet de nouveau à la distillation. Après une série de rectifications on obtient deux liquides : l'un passant entre 130-136°, l'autre entre 145-147°.

Le liquide recueilli entre 130-136° donne pour poids moléculaire :

Substance	2,277 gr
Benzène	76,415

Point de congélation du benzène pur	5°18
— — tenant le corps en dissolution	3,85

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^2Cl^4$.
$M = 49\frac{4,5}{1,33}$	165	168

sa teneur en chlore donne :

Substance	0,150 gr
AgCl	1,088

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^2Cl^4$.
Cl 0/0	84.00	85.00

Comme on le voit ce liquide n'est autre chose que le tétrachlorure de carbone dissymétrique $CH^2Cl\text{-}CCl^3$ obtenu par Laurent dans la chloruration directe du chlorure d'éthylène. Le liquide passant entre 145-147° possède une odeur chloroformée très marquée et donne à l'analyse :

Substance	0,280 gr
AgCl	0,949

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^2Cl^4$.
Cl 0/0	84.00	85.00

Le poids moléculaire déterminé comme précédemment par la cryoscopie à l'aide du benzène donne :

Substance	2gr,326
Benzène	49,500

Point de congélation du benzène pur .... 5°18
— — tenant le corps en dissolution.. 3,78

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^2Cl^4$.
$M = 49\frac{4,7}{1,4}$	164	168

ce dernier liquide est constitué par du tétrachloracétylène symétrique $CHCl^2$-$CHCl^2$; il résulte de la fixation du chlore sur l'acétylène provenant de la décomposition de CH^2Cl-CH^2Cl sous l'influence de $AlCl^3$:

$$CH\equiv CH + Cl^4 = CHCl^2\text{-}CHCl^2.$$

Le tétrachlorure d'acétylène formé dans cette réaction, bien qu'il soit le principal produit de la réaction, est loin de répondre au rendement théorique. J'ai essayé dans diverses expériences, tout en saturant de chlore, à faire varier soit la température, soit la quantité de chlorure d'aluminium. Je n'ai jamais pu dans ces diverses tentatives obtenir en $CHCl^2$-$CHCl^2$ plus du quart du rendement théorique par rapport à CH^2Cl-CH^2Cl.

N° 103. — Chloruration de l'acétylène; par M. A. MOUNEYRAT.

Dans la chloruration de CH^2Cl-CH^2Cl en présence de $AlCl^3$, c'est-à-dire dans la fixation du chlore sur l'acétylène naissant, je n'ai jamais eu d'explosion. Cependant on sait que le chlore et l'acétylène mélangés dans les conditions ordinaires font toujours explosion. Frappé de ce fait, je me suis demandé si, en augmentant la quantité d'acétylène dans l'expérience précédente l'on n'augmenterait pas par cela même les rendements en $CHCl^2$-$CHCl^2$.

Pour faire cette vérification, j'ai pris un ballon bien sec de 500 cc. de capacité dans lequel j'ai introduit 300gr. de CH^2Cl-CH^2Cl, bien privé d'eau et 30gr. de $AlCl^3$ anhydre et bien pulvérisé. Ce ballon est fermé par un bouchon à trois trous, dont l'un reçoit un réfrigérent ascendant vertical, les deux autres, deux tubes coudés à angle droit plongeant jusqu'à un centimètre du fond du ballon.

Du réfrigérent part un tube deux fois recourbé plongeant jusqu'à la partie inférieure d'un laveur *complètement* rempli d'une solution de potasse et *librement* ouvert à l'air. Le ballon étant porté à l'aide d'un bain-marie à 70-75°, j'ai lancé dans celui-ci un courant de chlore bien sec. L'appareil à acétylène, non relié au ballon, a été également mis en marche. Au bout de cinq à six minutes, je l'ai relié au deuxième tube coudé à angle droit. Dès que l'acétylène arrive dans le ballon rempli de chlore, on voit jaillir des flammes; celles-ci cessent au bout de quelques secondes et la réaction se continue très régulièrement. Le contenu du ballon augmente rapidement de volume. Il est à noter que, si l'on fait arriver trop rapidement l'acétylène, le gaz qui s'échappe du laveur à potasse s'enflamme directement à l'air avec dépôt abondant de charbon. Un courant relativement lent et régulier est nécessaire pour qu'aucune flamme ne se produise à la sortie du laveur.

Lorsque le ballon est plein, ce qui dans cette expérience demande environ 6 heures, on arrête le courant d'acétylène et on continue, pendant environ 5 minutes, à faire passer le chlore afin de bien chasser toute trace d'acétylène. On démonte l'appareil, on jette le contenu du ballon dans l'eau glacée additionnée d'HCl, on décante l'huile, on entraîne à la vapeur, on lave successivement à la potasse et à l'eau distillée, puis on sèche et on distille.

Par distillation fractionnée on sépare trois liquides : l'un passant entre 84-90°, c'est du $CH^2Cl\text{-}CH^2Cl$ inaltéré; l'autre en petite quantité entre 130-136°, c'est du $CH^2Cl\text{-}CCl^3$; le 3°, de beaucoup le plus abondant, passe après rectification à 147°, c'est du tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2\text{-}CHCl^2$. Comme on le voit, on obtient ainsi d'assez grandes quantités de tétrachlorure, car nous avons deux réactions qui tendent vers le même but : l'une fixation de chlore sur l'acétylène,

$$CH{\equiv}CH + Cl^4 = CHCl^2\text{-}CHCl^2,$$

l'autre chloruration de $CH^2Cl\text{-}CH^2Cl$.

En présence de ces faits, je me suis demandé si c'était au chlorure d'éthylène ou au chlorure d'aluminium qu'on devait attribuer la propriété d'empêcher l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène.

Pour résoudre la question j'ai procédé par élimination :

(α) Dans l'expérience précédente, j'ai remplacé le chlorure d'éthylène $CH^2Cl\text{-}CH^2Cl$ par du tétrachlorure de carbone additionné de $AlCl^3$. J'ai eu, en opérant comme précédemment, les

mêmes phénomènes, flammes dès l'arrivée de l'acétylène, les gaz brûlent à la sortie du laveur à potasse si l'acétylène passe trop rapidement. On obtient autant de tétrachlorure d'acétylène que tout à l'heure. Le chlorure d'éthylène CH^2Cl-CH^2Cl n'est donc pas le corps qui empêche l'explosion.

(β) Restait le chlorure d'aluminium auquel on aurait été tenté d'attribuer le pouvoir chlorurant sans explosion. Pour le vérifier, je fis passer, dans les mêmes conditions que précédemment, du chlore et de l'acétylène dans du tétrachlorure de carbone pur exempt de chlorure d'aluminium. J'eus les mêmes phénomènes que dans l'expérience précédente et, en prenant les mêmes précautions pour l'arrivée du gaz, je n'eus aucune explosion. En faisant passer pendant le même temps le chlore et l'acétylène, j'eus à peu près la même quantité de $CHCl^2$-$CHCl^2$.

Ces deux expériences montrent que ni le chlorure d'éthylène ni le chlorure d'aluminium ne sont les corps qui empêchent l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène. A la suite de ces expériences et ayant remarqué que des flammes se produisaient dans le ballon dès l'arrivée de l'acétylène, il était à supposer que ces flammes étaient dues à l'air contenu dans le tube à angle droit amenant l'acétylène dans la masse. En un mot, l'air devait être la cause de l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai fait bouillir de l'eau distillée saturée de sel marin afin de la priver d'air. Les deux appareils (chlore et acétylène) mis en marche débouchent tous deux sous deux têts à gaz différents, sur cette cuve à eau salée. Lorsqu'on suppose que les deux appareils sont complètement privés d'air, c'est-à-dire au bout de 5 minutes environ de marche, on prend un tube d'essai que l'on remplit exactement d'eau bouillie salée, on ferme parfaitement le tube avec le pouce en ayant soin de ne laisser aucune trace d'air. Ce tube, ainsi préparé, est entouré d'une gaine de toile métallique et rempli à moitié d'acétylène exempt d'oxygène; on achève de le remplir avec du chlore. On porte ensuite le tube bouché plein de chlore et d'acétylène dans un verre à pied contenant de l'eau bouillie. On abandonne pendant quelque temps ce mélange à la lumière du jour. On voit bientôt l'eau faire ascension dans le tube (cela demande un certain temps) et quelques gouttelettes huileuses s'accoler aux parois du tube et tomber au fond du verre. J'ai préparé de cette façon environ 100 tubes d'essai et réuni au moyen de l'éther le liquide huileux résultant de la combinaison. La solution éthérée, séchée, distillée au bain-marie, laisse un liquide d'odeur chloroformée bouillant exactement à 147°;

c'est du tétrachlorure d'acétylène résultant de la fixation directe du chlore sur l'acétylène.

$$CH{\equiv}CH + Cl^6 = CHCl^2\text{-}CHCl^2.$$

Cette expérience, quoique très décisive, je l'ai répétée en opérant sur un plus grand volume de gaz. J'ai pris un flacon de 5 litres de capacité fermé par un bouchon percé de 3 trous, exposé à la lumière diffuse, relié à un flacon laveur, lequel est complètement rempli de potasse et librement ouvert à l'air.

J'ai d'abord lancé dans ce flacon un courant de chlore et de gaz carbonique, de façon à bien chasser l'air. D'un autre côté, j'ai mis en marche l'appareil à acétylène non encore relié au flacon. Lorsque dans les divers appareils toute trace d'air est chassée à l'aide d'un système de robinet, on arrête le courant de gaz carbonique et on adapte l'appareil à acétylène en ayant soin d'éviter une rentrée d'air. Dans ces conditions, je n'ai eu ni flammes ni explosion. Au bout de quelque temps le fond du flacon fut recouvert d'un liquide huileux à odeur de chloroforme passant exactement à 147°. C'est du tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2\text{-}CHCl^2$.

Ces deux expériences sont suffisamment affirmatives pour nous permettre de tirer la conclusion suivante : *Un mélange de chlore et d'acétylène, exposé à la lumière diffuse, se combine toujours sans explosion pour donner du tétrachlorure d'acétylène, pourvu que ce mélange ne renferme pas d'oxygène libre ou de gaz susceptible d'en fournir.*

La présence de l'oxygène est en effet nécessaire et suffisante pour qu'il y ait explosion.

Remplissons comme tout à l'heure un tube d'essai d'eau bouillie saturée de sel marin en ayant soin de laisser entre le pouce et le liquide une bulle d'air. Remplissons ce tube à moitié d'acétylène, puis faisons arriver du chlore. Dès que la première bulle de chlore arrive au contact de l'acétylène, une flamme jaillit dans le tube et une détonation se fait entendre. Ces détonations, très faibles dans le cas d'un tube d'essai, peuvent devenir formidables si on opère sur de grands volumes de gaz. Reprenons le flacon de 5 litres qui nous a servi dans l'expérience précédente. Ce flacon étant rempli avec les précautions indiquées ci-dessus de chlore et d'acétylène, mettons-le en communication, à l'aide d'un tube coudé passant dans le bouchon et muni d'un robinet, avec un gazomètre à oxygène ou simplement avec l'atmosphère. Dès que nous ouvrons le robinet, nous voyons une flamme sillonner le tube, en même temps une violente détonation se fait entendre et le flacon vole

en éclats. Nous pouvons donc dire : *qu'un mélange de chlore et d'acétylène, exposé à la lumière diffuse, fait certainement explosion si ce mélange renferme de l'oxygène libre ou un gaz susceptible d'en fournir.*

L'explosion me paraît due à l'acétylène monochloré qui prend feu directement à l'air.

N° 104. — Préparation du tétrachlorure d'acétylène ; par M. A. MOUNEYRAT.

Comme conséquence des deux conclusions auxquelles je suis arrivé précédemment, on doit, pour éviter les explosions dans la chloruration de l'acétylène, s'arranger pour exclure toute rentrée d'air dans le vase où s'effectue la combinaison des deux gaz.

Pour cela, on prend un ballon d'environ 700 cc. de capacité, plongeant dans un bain-marie et fermé par un bouchon de caoutchouc à 3 trous. Dans l'un d'eux passe un réfrigérant ascendant vertical communiquant, par l'intermédiaire d'un tube deux fois recourbé à angle droit, jusqu'au fond d'un flacon laveur *librement* ouvert à l'air et *complètement* rempli d'une solution de potasse. Si on a des raccords à faire soit au réfrigérant soit au tube coudé, il faut absolument exclure le caoutchouc ; celui-ci sous des influences diverses se ronge au bout de quelque temps, une fissure se produit et l'appareil mis ainsi en communication directe avec l'atmosphère fait à coup sûr explosion. A la place du caoutchouc on prendra des bouchons de liège trempés dans la paraffine.

Les deux autres trous du bouchon reçoivent chacun un tube coudé à angle droit plongeant jusqu'à un centimètre du fond du ballon. Chacun de ces tubes est relié par l'intermédiaire d'un bouchon de liège paraffiné à un tube à robinet. L'un d'eux amène le chlore, le second l'acétylène.

Il est à remarquer qu'on amènerait toujours de l'air dans le ballon où s'effectue la chloruration, soit en changeant un appareil à chlore épuisé, soit en changeant un appareil à acétylène. Pour obvier à cet inconvénient, on prend deux ballons à chlore communiquant à l'aide d'un tube en (T) avec un laveur à eau et à acide sulfurique, ce dernier se trouvant évidemment relié au tube à robinet destiné à amener l'halogène dans le ballon. Lorsque l'un des appareils à chlore cessera de fonctionner, on fermera à l'aide d'une bonne pince la branche du (T) à laquelle il se trouve relié. Le second appareil à chlore ayant été mis en marche lorsque l'air qu'il peut contenir en sera complètement expulsé, on le reliera à la

branche du tube en (T) qui lui convient. En ouvrant la pince de ce tube on fera arriver dans le ballon à chloruration du chlore complètement exempt d'air.

L'acétylène étant produit par de l'eau tombant, goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à robinet à pointe effilée et recourbée sur du carbure de calcium, doit lui aussi être privé de toute trace d'oxygène. Comme pour le chlore, on accouple à un même tube en (T) deux flacons producteurs de gaz. La troisième branche du tube est reliée à un laveur à pyrogallate de potasse destiné à retenir l'oxygène qui pourrait s'échapper du carbure, puis à un laveur à acide sulfurique qui retiendra l'humidité. Ce dernier laveur est mis en relation avec l'une des branches d'un autre tube en (T); par la seconde branche de ce tube arrive un courant de gaz carbonique. La troisième branche par l'intermédiaire du tube à robinet conduit l'un quelconque de ces gaz dans le ballon. Pour mettre l'appareil en marche on lance dans le ballon, en ouvrant et fermant les pinces qu'il convient, du chlore et du gaz carbonique; l'appareil à acétylène étant détaché, on le met également en marche de façon à chasser l'air qu'il renferme. Au bout de deux ou trois minutes, lorsqu'on suppose que toute trace d'air est chassée dans les divers appareils, on arrête le courant de gaz carbonique en fermant la pince du tube qui l'amène, on adapte l'appareil à acétylène à l'autre branche du tube en (T); en ouvrant la pince de ce tube, l'acétylène arrive dans le ballon d'une façon régulière et relativement lente.

On peut ainsi grâce à ce dispositif très simple amener dans un même vase du chlore et de l'acétylène parfaitement débarrassés de toute trace d'air. Il est indispensable de prendre toutes ces précautions, car les explosions qui pourraient résulter d'une négligence sont très dangereuses. Pour plus de prudence on peut même placer devant le vase où s'effectue la chloruration un panneau en bois.

Lorsque le ballon, dans lequel on avait avant la chloruration placé environ 300 gr. de $CH^2Cl\text{-}CH^2Cl$ bien sec, 30 gr. de $AlCl^3$ anhydre et bien pulvérisé maintenu à la température de 55-60°, est à peu près plein de liquide, on arrête le courant d'acétylène, on ferme le robinet à chlore et on lance un courant de gaz carbonique de façon à chasser de l'appareil toute trace d'acétylène.

Alors on démonte le réfrigérant et l'ensemble des tubes amenant les gaz dans le ballon, on jette le contenu de celui-ci dans de l'eau glacée additionnée d'HCl. Le liquide huileux obtenu est entraîné à la vapeur, séché et distillé. La portion passant entre 145-147° est entièrement constituée par du tétrachlorure d'acétylène ($CHCl^2\text{-}CHCl^2$).

C'est là un excellent moyen de préparation de ce dernier corps, car en 24 heures, avec un appareil bien monté, on peut facilement obtenir un kilogr. de produit.

Il est à remarquer (bien que la préparation que je viens d'indiquer soit la meilleure, car on a, comme je l'ai déjà dit, deux réactions tendant vers la production du même corps) qu'on peut remplacer le chlorure d'éthylène par du tétrachlorure de carbone CCl^4 et supprimer $AlCl^3$. Ou bien encore, toujours avec le même dispositif, les mêmes précautions, et à la lumière diffuse, faire arriver le chlore et l'acétylène dans un grand flacon où s'effectuera la combinaison.

N° 105. — Action du chlore sur le tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2$-$CHCl^2$ en présence du chlorure d'aluminium. Préparation d'hexachloréthane (C^2Cl^6); par M. A. MOUNEYRAT.

Le pouvoir chlorurant du chlorure d'aluminium ne semble pas dépendre de la quantité de ce corps ajoutée à la substance à chlorer. Ce pouvoir, ainsi que l'indique la chloruration de $C^2H^2Cl^4$, est simplement fonction de la température.

250 gr. de tétrachlorure d'acétylène bien sec et 30 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé sont placés dans un ballon de 300 cc. de capacité plongeant dans un bain de paraffine; ce ballon porte un bouchon à 2 trous dont l'un reçoit un réfrigérant ascendant vertical, l'autre un tube coudé à angle droit plongeant jusqu'à 2 centimètres du fond du ballon. Par ce tube arrive un courant régulier de chlore bien sec.

Le ballon étant maintenu à 100°, un courant de chlore de 4 ou 5 heures ne donne que des quantités très faibles d'hexachloréthane. Cette absorption d'halogène très faible à 100° devient au contraire très rapide si on élève la température à 118-120°. En peu de temps le contenu du ballon est rempli d'une substance blanche, à odeur très marquée de camphre. On arrête l'arrivée du chlore, on jette le corps solide dans de l'eau distillée additionnée d'HCl afin de détruire $AlCl^3$. On lave à l'eau distillée, on essore à la trompe et on purifie par sublimation. Ce corps fond en tube capillaire à 187-188°, distille à 185°, donne pour la teneur en chlore : matière 0gr,21; AgCl 0gr,76 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 89.5 — calculé pour C^2Cl^6 : Cl, 89.80. Ce corps est donc de l'hexachloréthane.

C'est là un bon moyen de préparation de cette substance; on a

au moins 80 0/0 du rendement théorique. Les réactions qui lui donnent naissance sont les suivantes :

(1) $CHCl^2\text{-}CHCl^2 + 2AlCl^3 = AlCl^2\text{-}CClCl\text{-}CClCl\text{-}AlCl^2 + 2HCl,$

(2) $AlCl^2\text{-}CCl^2\text{-}CCl^2\text{-}AlCl^2 + Cl^4 = 2AlCl^3 + CCl^3\text{-}CCl^3.$

Nous voyons que grâce au chlorure d'aluminium on peut en partant du chlorure d'éthylène arriver d'abord au chlorure d'acétylène $CHCl^2\text{-}CHCl^2$, puis à l'hexachloréthane $CCl^3\text{-}CCl^3$, c'est-à-dire remplacer facilement tous les atomes d'hydrogène par du chlore, le résultat de la chloruration étant simplement fonction de la température.

(Travaux faits au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 106. — Sur les phosphoglycérates acides; par MM. ADRIAN et TRILLAT.

De même que l'acide phosphorique, l'acide phosphoglycérique peut donner la série des sels acides.

Lorsqu'à une solution aqueuse d'un glycérophosphate de baryte on ajoute de l'acide sulfurique étendu, on voit se former un précipité de sulfate de baryte, tandis que la liqueur reste neutre à l'hélianthine. Le précipité continue à se former jusqu'à ce qu'il y ait excès d'acide sulfurique, ce qui est indiqué par le virage de l'indicateur. Cette réaction ne donne pas de l'acide phosphoglycérique libre, mais un sel acide d'après l'équation suivante :

(1) $$2PhO\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Ba \\ \quad OC^3H^5(OH)^2 \end{cases} + BaSO^4$$

$$= H^2SO^4 + PhO\begin{cases} O\text{—} \\ OH \\ OC^3H^5(OH)^2 \end{cases} \overbrace{\qquad\qquad}^{Ba} \begin{cases} \text{—}O \\ OH \\ (OH)^2C^3H^5O \end{cases}\!\!> OPh.$$

Cette équation représente le premier mode de formation des phosphoglycérates acides.

Si on traite le sel précédent par un sulfate soluble, il se produira une double décomposition, d'après l'équation (2) :

(2) $$Ba\left[O.PhO\begin{cases} OH \\ OC^3H^5(OH)^2 \end{cases}\right]^2 + MgSO^4$$

$$= BaSO^4 + Mg\left[O.PhO\begin{cases} OH \\ OC^3H^5(OH)^2 \end{cases}\right]^2.$$

Ces deux réactions indiquent que l'on peut obtenir les glycérophosphates acides par deux méthodes :

1° Par la décomposition d'un glycérophosphate neutre par l'acide sulfurique;

2° Par double décomposition entre un glycérophosphate acide et un sulfate soluble.

Le premier cas est applicable pour la préparation des sels acides de baryum, strontium, etc., c'est-à-dire des métaux dont les sulfates sont insolubles; le deuxième cas peut être utilisé pour les métaux dont les sulfates sont solubles.

Nous donnons quelques exemples de préparations de ces sels acides.

Sel acide de baryum. — On dissout 15 à 20 gr. de sel neutre pur dans un litre d'eau distillée, puis on ajoute de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce qu'un papier à l'hélianthine vire très faiblement au rouge. On ajoute alors une petite quantité d'alumine pure, fraichement précipitée, et on chauffe 5 à 10 minutes à l'ébullition pour agglomérer le sulfate de baryte. On filtre et on précipite le liquide clair refroidi par une grande quantité d'alcool. Le phosphoglycérate acide de baryum se précipite sous forme d'une masse gélatineuse qu'on filtre : on le redissout dans un peu d'eau; on le précipite de nouveau par l'alcool et on sèche à 120-130°.

Le sel se présente à cet état sous forme de masse blanche que l'on peut mettre en poudre, mais qui est extrêmement hygrométrique. Il est très soluble dans l'eau qui en dissout à froid environ 40 0/0 de son poids et soluble dans l'alcool dilué.

Analyse. — 0gr,2323 et 0gr,3110 de substance séchée à 120-130° ont donné 0gr,1146 de sulfate de baryte et 0gr,1401 de pyrophosphate de magnésie. Théorie pour $Ba(PhO^6C^3H^8)^2$: P^2O^5, 28.6; Ba, 29.6 — trouvé : P^2O^5, 29.01; Ba, 28.81.

Sel acide de zinc. — On dissout 15 gr. de phosphoglycérate neutre de baryum dans un demi-litre d'eau froide et on ajoute de l'acide sulfurique dilué jusqu'à acidité à l'hélianthine comme dans le cas précédent. La liqueur non filtrée est additionnée de suite d'une solution de sulfate de zinc. On ajoute d'abord les 9 dixièmes de la quantité théorique calculée d'après l'équation (2) en une seule fois; on continue lentement goutte à goutte jusqu'à ce qu'une prise d'essai bouillie et filtrée commence à précipiter par le chlorure de baryum. On introduit alors un peu d'alumine dans le liquide et on continue comme dans le cas du sel acide de baryum. Comme on se trouve en présence d'un léger excès de sulfate de zinc, il est nécessaire de redissoudre le précipité au

moins une fois dans la plus petite quantité d'eau possible et de précipiter de nouveau par l'alcool. On sèche ensuite à 120-130°.

Le glycérophosphate de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche amorphe très soluble dans l'eau, soluble dans l'eau alcoolisée.

Analyse. — 0gr,5001 de substance ont donné 0gr,2671 de pyrophosphate de magnésie et 0gr,1200 de sulfure de zinc. Théorie pour $Zn(PhO^6C^3H^8)^2$: P^2O^5, 34.9; Zn, 15.9 — trouvé : P^2O^5, 34.2; Zn, 16.7.

La même méthode a permis de préparer le sel acide de magnésie qui a donné les résultats suivants à l'analyse :

Sel acide de magnésie. — Poudre blanche, amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu. 0gr,3701 de substance ont donné 0gr,2314 de pyrophosphate de magnésie. Théorie pour $(PhO^6C^3H^8)^2Mg$: P^2O^5, 38.8 — trouvé : P^2O^5, 38.1.

L'écart qui existe entre les chiffres théoriques et les chiffres trouvés indique que les sels acides renferment une petite quantité de sel neutre qu'il est impossible d'enlever.

Propriétés des glycérophosphates acides. — Les deux réactions que nous avons signalées nous ont permis de préparer un certain nombre de sels acides.

Desséchés à 130°, ils paraissent être anhydres d'après l'analyse que nous avons faite, comme d'ailleurs les sels neutres préalablement desséchés à cette température. Immédiatement après la dessiccation, ils peuvent être réduits en poudre; mais comme ils sont extrêmement hygrométriques, cette poudre ne tarde pas à s'agglomérer et à prendre une apparence vitreuse d'une consistance analogue à celle de la cire.

Ce qui les différencie immédiatement des sels neutres, c'est leur grande solubilité dans l'eau froide ainsi que dans l'eau additionnée d'alcool. Celui-ci ne les précipite que difficilement de leur solution aqueuse; le précipité obtenu se présente comme une masse gélatineuse et transparente. La chaleur ne les précipite que faiblement : on sait qu'au contraire, dans le cas des solutions de sels neutres, une température peu élevée suffit déjà pour séparer la presque totalité du sel dissous.

La chaleur ne les décompose pas sensiblement, mais, en solution aqueuse, on peut constater après une demi-heure d'ébullition des proportions déjà notables d'acide phosphorique libre. A froid, la décomposition n'a lieu que très lentement. Les glycérophosphates acides se distinguent des phosphates neutres et acides par les mêmes réactions que les glycérophosphates neutres.

Le molybdate d'ammoniaque ne donne un précipité qu'après une ébullition prolongée. Il en est de même pour l'acétate d'urane.

L'acétate de plomb donne un précipité blanc soluble dans l'acide acétique.

Le nitrate d'argent et le chlorure ferrique ne donnent pas de précipité.

Le nitrate acide de bismuth ne donne pas de précipité en solution azotique.

Enfin les sels acides peuvent être distingués des sels neutres en ce qu'ils ne précipitent pas par les chlorures de baryum ou de calcium, en solution concentrée.

Les glycérophosphates acides peuvent être employés pour préparer les glycérophosphates organiques. Ils ne présentent pas l'inconvénient de l'emploi de l'acide phosphoglycérique qui contient de l'acide phosphorique en plus ou moins grande quantité. C'est par ce procédé que nous avons pu préparer les dérivés organiques de la quinine, cocaïne, pyridine, phénylhydrazine, etc., que nous avons présentés à la Société de pharmacie. La réaction se passe entre deux molécules de la base organique et une molécule de sel acide; il en résulte deux molécules de sel neutre organique. Nous ferons connaître dans une prochaine note la liste des sels ainsi obtenus et leurs propriétés.

Dosage des phosphoglycérates acides. — Les glycérophosphates peuvent être dosés par titration au moyen des indicateurs, soit au moyen de l'hélianthine, soit au moyen de la phtaléine. Dans le cas de la phtaléine, le produit (environ 1 à 2 gr.) est dissous dans 50 cc. d'eau préalablement bouillie; le liquide est filtré et étendu du double de son poids d'eau. La titration se fait au moyen d'une solution normale de potasse. La quantité de sel acide est donnée par l'équation suivante :

$$\mathrm{Ba}\left[\mathrm{O.PhO}\begin{matrix}\diagup\mathrm{OH}\\ \diagdown\mathrm{OC^3H^5(OH)^2}\end{matrix}\right]^2 + 2\mathrm{KOH}$$

$$= \mathrm{H^2O} + \mathrm{PhO}\begin{matrix}\diagup\mathrm{O}\\ -\mathrm{O}\\ \diagdown\mathrm{OC^3H^5(OH)^2}\end{matrix}\!\!>\mathrm{Ba} + \mathrm{PhO}\begin{matrix}\diagup\mathrm{OK}\\ -\mathrm{OK}\\ \diagdown\mathrm{OC^3H^5(OH)^2}\end{matrix}.$$

Vérification. — $0^{gr},727$ de glycérophosphate de baryte répondant à la formule $Ba(PhC^3O^6H^8)^2$ ont été dissous dans environ 80 cc. d'eau et titrés en présence de la phtaléine par la potasse normale. Il a fallu 3 cc. de potasse pour amener le titrage de la phtaléine.

En calculant d'après l'équation précédente, on trouve que la

quantité correspondante de sel acide est égale à 0gr,718. Théorie : 0gr,727.

Si on représente par M le poids moléculaire du sel, P son poids effectif et n le nombre de centimètres cubes employés, on aura en 0/0 la richesse du produit par l'équation suivante :

$$X = \frac{Mn \times 100}{2 . 1000 . P} = \frac{Mn}{20 . P}.$$

N° 107. — Action chlorurante du chlorure ferrique dans la série aromatique; par M. V. THOMAS.

Beaucoup de chimistes se sont occupés de l'action exercée par le perchlorure de fer sur les composés aromatiques. De nombreuses synthèses, réalisées d'après la belle méthode de MM. Friedel et Crafts, ont été tentées en substituant au chlorure d'aluminium le composé correspondant du fer, et ces tentatives ont, pour la plupart, été couronnées de succès.

Mais l'existence de deux séries de composés bien définis du fer (protosels et persels) communique à ce métal une allure particulière et permet à certains de ces composés, au chlorure, par exemple, quelques réactions dont on ne saurait trouver l'analogie avec l'aluminium.

Parmi ces réactions, une paraît tout à fait générale, qui cependant a passé inaperçue jusqu'à ce jour, c'est la facilité avec laquelle e chlorure ferrique abandonne une partie de son chlore lorsqu'on le met en présence des carbures aromatiques.

La chloruration du benzène au moyen d'un courant de chlore, en présence d'une petite quantité de corps appropriés tels que iode et chlorures métalliques, a été l'objet de nombreux travaux, devenus aujourd'hui classiques. M. Page, en particulier, a consacré un long article à ce sujet dans les *Annales de Liebig* (1).

D'expériences mentionnées dans ce mémoire, il semble ressortir nettement que le rôle du chlorure ferrique, loin de la chloruration du benzène par un courant de chlore, est analogue au rôle joué dans des circonstances analogues par le chlorure d'aluminium.

En chauffant en tube scellé du chlorure ferrique avec de la benzine, M. Page n'a pu, en effet, opérer la réduction du chlorure ferrique et a dû par suite, pour expliquer les phénomènes, rejeter l'hypothèse par laquelle on explique la chloruration du benzène en présence des chlorures d'antimoine, de molybdène, etc.

(1) T. 225, p. 200.

Cette réduction du chlorure ferrique par le benzène ne saurait cependant être mise en doute. Elle commence dès la température ordinaire. Si, à froid, la mise en liberté d'acide chlorhydrique est très faible, la réduction est beaucoup plus rapide dès qu'on élève la température, et, à 80°, à l'ébullition du benzène, la réaction est extrêmement énergique. En même temps que le benzène est attaqué, la masse charbonne abondamment. Si, lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on épuise le résidu par le benzène bouillant et qu'on distille, on peut constater qu'il passe, entre 130 et 131°, un liquide incolore qui n'est autre que le monochlorobenzène.

Là ne s'arrête pas l'action du chlorure ferrique. En opérant sur le chlorure de phényle comme sur le benzène, on observe les mêmes phénomènes, et le résultat de l'opération est du dichlorobenzène. Toutefois, l'action du chlorure ferrique sur le chlorure de phényle ne donne pas naissance à un dépôt de charbon, ce qui améliore sensiblement les rendements.

En prenant comme point de départ les benzènes plus ou moins chlorés (mono-, di-, tri-, etc.), on peut obtenir toute la série des chlorobenzènes jusqu'au dérivé hexachloré.

Le tableau suivant indiquera quels sont les composés que j'ai pu caractériser. D'autres, isomères, peuvent sans doute prendre naissance, mais ils se forment en quantité si petite que je ne suis pas arrivé à les séparer :

	POINT DE FUSION.		POINT D'ÉBULLITION.		POIDS MOLÉCULAIRES.	
	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
C^6H^6	»	»	»	»	»	»
C^6H^5Cl	»	»	131-133°	132°	110°	112·5
$C^6H^4Cl^2_{1.4}$	sub. 53	sub. 53	172	172	150	147
$C^6H^3Cl^3_{1.2.4}$	15°	13-16°	212	213	185	181,5
$C^6H^2Cl^4_{1.2.4.5}$	138	138	246	246	210	216
C^6HCl^5	86	86	277	277	254	250,5
C^6Cl^6	226	226	326	326	290	285

Un quelconque de ces composés peut s'obtenir par l'action du chlorure ferrique sur un des chlorobenzènes situés au-dessus de lui dans la série. En général, il se forme, non pas un seul composé, mais plusieurs. Ainsi le dichlorobenzène donne naissance à des benzènes tri- et tétrachlorés même lorsque le dichlorobenzène est en excès. Avec un excès de chlorure ferrique, il est bien évident

qu'on peut obtenir jusqu'à l'hexachlorobenzène, quel que soit le point de départ.

Un cas où ce procédé de chloruration paraît devoir donner des résultats intéressants est celui de l'attaque des dérivés bromés du benzène par le chlorure ferrique. Je veux ici seulement indiquer les résultats obtenus avec le bromure de phényle, me réservant de revenir sur ce sujet dans une prochaine note.

Si, sur du bromure de phényle, on fait réagir le chlorure de fer Fe^2Cl^6 en proportions convenables (poids égaux des deux corps), on observe, à température peu élevée, un dégagement très régulier d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, en épuisant le résidu par du benzène bouillant et soumettant celui-ci à la distillation, on recueille vers 195° un produit liquide cristallisant par refroidissement et qui, purifié convenablement par des cristallisations dans l'éther, a donné comme grandeur moléculaire 189. Son point de fusion est 67°, son point d'ébullition 196°. Comme l'analyse a montré qu'il contenait un atome de brome pour un atome de chlore, ce composé correspond par suite à la formule $C^6H^4.ClBr$ et représente le dérivé para déjà signalé par Kriess et Körner. Il est vraisemblable que, en substituant au bromure de phényle d'autres dérivés bromés, on obtiendrait toute une série de chlorobromures, qui ne sont en général que peu ou pas connus.

Chloruration dans la série du toluène. — Comme le benzène, comme la plupart des carbures que j'ai essayés, le toluène se chlore facilement par l'action du chlorure ferrique. On arrive, en opérant comme avec le benzène, à séparer par distillation un liquide bouillant entre 156-161°, correspondant à la formule brute $C^6H^4{<}^{CH^3}_{Cl}$ et qui représente peut-être un mélange des trois isomères, ceux-ci offrant les points d'ébullition suivants :

$C^6H^4{<}^{CH^3{}_1}_{Cl_2}$	157°
$C^6H^4{<}^{CH^3}_{Cl_3}$	156
$C^6H^4{<}^{CH^3}_{Cl_4}$	160,5

Celui-ci est susceptible de se chlorer à son tour pour donner naissance à des produits plus riches en chlore.

Je veux seulement attirer ici l'attention sur ce fait que la chloruration porte sur le noyau benzénique et non sur le groupe gras. Il ne se forme pas de chlorure de benzyle dans l'attaque du toluène, et si l'on cherche, à l'aide du chlorure ferrique, à chlorer

ce chlorure de benzyle, le chlorure métallique perd de suite son rôle chlorurant pour réagir à la façon du chlorure d'aluminium. Dès la température ordinaire, en effet, il se produit, en même temps qu'un dégagement violent d'acide chlorhydrique une substance résineuse, plus ou moins noirâtre, analogue à la résine obtenue par M. Friedel dans la réaction du chlorure d'aluminium sur le chlorure C^6H^5-CH^2Cl et correspondant à la formule brute $(C^6H^5\text{-}CH)^n$. Elle s'en éloigne cependant par sa solubilité dans le benzène.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 108. — Sur la constitution de l'acide camphorique et du camphre; par M. L. BOUVEAULT.

Dans un récent mémoire (*Bull.*, t. **17**, p. 990), j'ai établi *a posteriori* que l'acide camphorique doit posséder la constitution suivante :

CH^3 CH^3
\ /
C
CH^2 / \ $C<^{CH^3}_{CO^2H}$
| |
CH^2 — $CH\text{-}CO^2H$

En admettant *a priori* cette formule, on reconnaît que les conséquences auxquelles elle conduit s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux.

Oxydation de l'acide camphorique. — Comme je me suis appuyé, pour établir ma formule, sur la constitution des produits des oxydations nitrique et manganique de notre acide, elle s'accorde naturellement avec cette constitution, dont la récente synthèse de l'acide camphoronique par MM. W. Perkin et J. Thorpe (*Chem. Soc.*, t. **71**, p. 1169; *Bull.*, t. **20**, p. 140) vient de démontrer l'exactitude.

Je représenterai l'oxydation nitrique par le schéma

CH^3 CH^3 / C / CH^2 / \ $C<^{CH^3}_{CO^2H}$ / CH^2 — $CH\text{-}CO^2H$ $+ O^5 = H^2O +$ CH^3 CH^3 / C / CO^2H / \ $C<^{CH^3}_{CO^2H}$ / CO^2H — $CH\text{-}CO^2H$

$= H^2O + CO^2 +$ CH^3 CH^3 / C / CO^2H / \ $C<^{CH^3}_{CO^2H}$ / $CH^2\text{-}CO^2H$

et l'oxydation manganique par cet autre :

$$
\begin{array}{l}
\qquad CH^3 \;\; CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \;\; CH^3 \\
\qquad\quad \diagdown\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \diagdown\diagup \\
\qquad\quad\;\; C \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C < {}^{CH^3}_{CO^2H} \; + O^5 = H^2O + \; CH \diagup \;\; O \;\; \diagdown C < {}^{CH^3}_{CO^2H} \\
CH^2 - | - CH\text{-}CO^2H \qquad\qquad\qquad\quad CO^2H \qquad CO^2H\text{-}CO^2H
\end{array}
$$

Dérivés de l'acide isolauronolique. — Dans deux tout récents et fort intéressants mémoires, M. G. Blanc, qui a bien voulu adopter ma manière de voir, a apporté en sa faveur de puissants arguments fournis par l'oxydation nitrique de l'acide isolauronolique (p. **294**) et par son inactivité optique. Les deux carbones asymétriques disparaissant dans le passage de l'acide camphorique à l'isolauronolique, il faut, de toute nécessité, que ces deux atomes de carbone soient unis par une double liaison dans ce dernier acide et, par suite, qu'ils soient *voisins*. Comme il est certain que les deux carboxyles de l'acide camphorique sont précisément liés aux deux carbones asymétriques, il faut que notre acide soit un dérivé succinique.

L'oxydation manganique de l'acide isolauronolique a fourni à M. Blanc, de même qu'à MM. Kœnigs et Meyer, un acide $C^9H^{12}O^3$ que ces derniers ont transformé en acide p.-xylylique, au moyen de l'acide sulfurique concentré. L'oxydation de l'acide isolauronolique doit se faire suivant le schéma

$$
\begin{array}{l}
\quad CH^3 \;\; CH^3 \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \;\; CH^3 \\
\qquad \diagdown\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \diagdown\diagup \\
\qquad\;\; C \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; C \\
CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \quad + O^2 = \; CH^2 \diagup \quad \diagdown CO\text{-}CH^3 \\
CH^2 \text{———} C\text{-}CO^2H \qquad\qquad CH^2 \text{———} CO\text{-}CO^2H
\end{array}
$$

Le nouvel acide constitue un dérivé δ-cétonique ; or on sait, d'après les travaux de MM. Hagemann et Knœvenagel, que ces dérivés ont la plus grande tendance à donner spontanément des produits de déshydratation interne, avec formation d'un noyau hydroaromatique (L. Hagemann, *D. ch. G.*, t. **26**, p. 876 ; *Bull.*, t. **10**, p. 865).

C'est ainsi que la condensation suivante se produit spontanément et intégralement en liqueur alcaline :

$$
\begin{array}{l}
\quad CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH \\
CO \diagup \quad CO\text{-}CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO \diagup \;\; \diagdown C\text{-}CH^3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = H^2O + \\
CH^2 \diagdown \quad \diagup CH\text{-}CO^2C^2H^5 \qquad\qquad CH^2 \diagdown \quad \diagup CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\
\quad CH^2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; CH^2
\end{array}
$$

Si notre acide se comporte de même, il devra, aussitôt formé dans la liqueur manganique alcaline, se condenser de la manière suivante :

```
      CH3  CH3                    CH3  CH3
        \  /                        \  /
         C                           C
       /   \                       /   \
   CH2      CO                 CH2      CO
    |        |   = H2O +        |        |
   CH2      CH3                CH2      CH
       \                           \   //
        CO                           C
        |                            |
       CO2H                         CO2H
```

Si l'on admet, pour l'acide $C^9H^{12}O^3$, cette constitution, on s'expliquera aisément sa déshydratation par l'acide sulfurique concentré. Cette déshydratation donne transitoirement :

```
      CH3  CH3                    CH3  CH3
        \  /                        \  /
         C                           C
       /   \                       /   \
   CHH      OC                  CH      C=
    |        |   = H2O +        ||       |
   CHH      CH                  CH      CH
       \   //                       \   //
        C-CO2H                       C-CO2H
```

Or, l'acide sulfurique tend à ramener les corps au type le plus stable, qui, dans l'espèce, est le noyau aromatique ; un groupe $\begin{matrix} CH^3 & CH^3 \end{matrix} \rangle C \langle$ ne pouvant exister dans un pareil noyau, il faut qu'un des méthyles se détache et se porte sur le carbone voisin ; nous aurons donc la migration ;

```
      CH3  CH3                 CH3
        \  /                    |
         C                      C
       /   \                 //   \
    CH      C=            CH       C-CH3
    ||       |      =     ||        |
    CH      CH            CH       CH
       \   //                \   //
        C-CO2H                C-CO2H
```

Telle est, en effet, la constitution de l'acide aromatique obtenu par MM. Kœnigs et Meyer.

Fusion avec les alcalis. — MM. A. Crossley et W. Perkin viennent de publier (*Chem. Soc.*, t. **73**, p. **1** ; *Bull.*, t. **20**, p. **297**) un travail très documenté sur la fusion de l'acide camphorique avec les alcalis.

Les résultats qu'ils ont obtenu s'accordent pour la plupart parfaitement avec ceux qu'on peut déduire de ma formule. La fusion avec la soude leur a fourni un acide ne différant de l'acide camphorique que par CO^2 en moins et dont l'oxydation en acide α-méthylglutarique a fixé la constitution. Sa formation s'explique très aisément par l'équation :

```
   CH³  CH³                              CH³  CH³
     \  /                                  \  /
      C                                     C
CH² /  \ C < CH³                      CH //    CH < CH³
   |     |   CO²H   = CO² +             |      |    CO²H
CH² ─────CH-(CO²)H                    CH² ─────CH²
```

L'action hydrogénante des alcalis fondus donne naissance en même temps à l'acide saturé correspondant.

Un autre mode d'ouverture de la chaîne donnera naissance aux acides pimélique (méthylisopropylsuccinique) et méthylisopropylacétique. Une première action fournit de l'acide oxalique et de l'acide méthylisopropylsuccinique.

```
   CH³  CH³                               CH³  CH³
     \  /                                   \  /
      C                                      C
CH² X   \ C < CH³                             \ C < CH³
   |      |   CO²H  + O⁴ =   CO²H              |    CO²H
CH² ──┼───CH-CO²H            CO²H              CH²-CO²H
```

L'acide méthylisopropylsuccinique n'a pas été isolé, mais sa formation est établie par l'isolement de ses deux produits d'oxydation :

```
   CH³  CH³                     CH³  CH³
     \  /                         \  /
      CH                           CH
        \ C < CH³                    \ CH < CH³
        |     CO²H  + O² =                  CO²H
        CH²-CO²H                   CO²H-CO²H

CH³  CH³                                        CH³  CH³
  \  /                                            \  /
   CH                                              CH
     \ C < CH³                                       \ CH-CO²H
     |     CO²H  + O³ = CO² + H²O +                  |
     CH²-CO²H                                        CH²-CO²H
```

Transformation en phorone. — La transformation de l'acide camphorique en phorone par départ de $CO^2 + H^2O$ s'explique aisé-

ment à l'aide de la formation intermédiaire de l'acide non saturé découvert par MM. Crossley et Perkin.

```
CH³  CH³                                 CH³  CH³
  \ /                                      \ /
   C       CO²H                             C     CO
    \\CH    \CH-CH³                          \\C/ \CH-CH³
      |      |          = H²O +                |    |
     CH²----CH²                               CH²--CH²
```

MM. Kœnigs et Eppens ont, en effet, établi que telle est la constitution de la phorone (*D. ch. G.*. t. **25**, p. 260 et t. **26**, p. 820 ; *Bull.*, t. **10**, p. 934).

Constitution du camphre. — La constitution que nous avons admise pour l'acide camphorique ne nous permet d'hésiter pour celle du camphre qu'entre les deux formules :

```
      CH³  CH³                          CH³  CH³
        \ /                               \ /
         C                                 C
   CH²/ \C<CH³                       CH²/ \C<CH³
I    |    |  CO            et          |    |  CH²          II
   CH²---CH-CH²                      CH²---CH-CO
```

L'isonitrosocamphre de M. Claisen aura, par suite, pour constitution :

```
      CH³  CH³                          CH³  CH³
        \ /                               \ /
         C                                 C
   CH²/ \C<CH³                       CH²/ \C<CH³
I    |    |  CO            ou          |    |  C=AzOH         II
   CH²---CH-C=AzOH                   CH²---CH-CO
```

Or, on sait que ce corps s'hydrate très aisément en acide α-camphoramique dont la constitution est (voir t. **17**, p. 995) :

```
      CH³  CH³
        \ /
         C
   CH²/ \C<CH³
     |    |  CO²H
   CH²---CH-CO-AzH²
```

l'acide β-camphoramique. Nous représentons donc le camphre par la formule I.

La première formule de l'isonitrosocamphre est seule capable d'expliquer cette réaction, la seconde conduirait au contraire à

A première vue, cette formule semble devoir expliquer moins aisément que celle que j'ai proposée, il y a 6 ans (*Bull.*, t. **7**, p. 527), la transformation du camphre en cymène. Cette transformation deviendra très compréhensible en mettant la nouvelle formule sous l'une des deux formes :

$$\begin{array}{ccc} & CH^3 & \\ & C & \\ CH & CH^3\ CH^3 & CO \\ & C & \\ CH^2 & & CH^2 \\ & CH^2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CH^3 & \\ & C & \\ CH^2 & & CO \\ C & & \\ CH^3\ CH^3 & & \\ CH^2 & & CH^2 \\ & CH & \end{array}$$

en réalité, toutes les deux identiques à

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & CH^3 & \\ & C & \\ CH^2 & & C{<}{CH^3 \atop CO} \\ CH^2 & & CH\text{-}CH^2 \end{array}$$

Constitution des acides campholiques et du campholène. — L'acide campholique ordinaire, cristallisé, produit d'hydratation du camphre, a pour constitution :

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & CH^3 & \\ & C & \\ CH^2 & & C{<}{CH^3 \atop CO^2H} \\ CH^2 & & CH\text{-}CH^3 \end{array}$$

On voit que son carboxyle est celui qui, dans l'acide camphorique, est situé dans la position β ; il possède donc des propriétés acides assez faibles, s'éthérifie difficilement et, une fois éthérifié, se saponifie aussi difficilement. On remarquera que cet acide peut posséder les mêmes isoméries que l'acide camphorique. Quant à l'acide isocampholique, découvert par M. Guerbet (*Bull.*, t. **11**, p. 905 et t. **13**, p. 769), il constitue peut-être, malgré son acidité plus forte, l'isomère cis trans de l'acide campholique. Cet acide est, d'ailleurs, encore trop peu connu pour qu'on puisse lui assigner une constitution.

La transformation du chlorure de campholyle en campholène s'exprime par l'équation :

CH^3 CH^3
C
CH^2 C $<^{CH^3}_{COCl}$ $= CO + HCl +$ CH^3 CH^3 C CH^2 C-CH^3
CH^2 CH-CH^3 CH^2 C-CH^3

Je ferai voir, dans une prochaine publication, que le campholène, dérivé de l'acide β-campholénique, possède bien la même constitution que celui-ci, comme l'ont en effet constaté MM. Béhal et Guerbet (*C. R.*, t. **122**, p. 1493).

M. Tiemann a récemment opéré l'oxydation de cet hydrocarbure par le permanganate de potassium (*D. ch. G.*, t. **30**, p. 597), il a obtenu de l'acide β-diméthyllévulique dont la formation s'explique très aisément :

CH^3 CH^3
C
CH^2 C-CH^3 $+ O^5 =$ CH^3 CH^3 C CH^2 CO-CH^3
CH^2 C-CH^3 CO^2H CO^2H-CH^3

On conçoit que cet hydrocarbure, traité par l'acide sulfurique concentré, donne du pseudocumène, en même temps qu'un produit dihydrogéné prend naissance (Guerbet, *Bull.*, t. **11**, p. 400). Le produit le plus stable étant en présence de l'acide sulfurique, l'hydrocarbure aromatique, il prendra naissance, même au prix de la rupture de la chaîne fermée, qui se referme aussitôt hexagonale.

CH^3
C
CH^2 CH^3
CH^2 C-CH^3 $= H^4 +$ CH^3 CH CH CH C-CH^3 CH^3
C
CH^3

Quant au dihydrocampholène, bouillant à 132-134°, obtenu par hydrogénation du campholène au moyen de l'acide sulfurique con-

centré ou de l'acide iodhydrique, il doit avoir pour constitution

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH\text{-}CH^3 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \text{———} CH\text{-}CH^3 \end{array}$$

et ne pas être identique à l'hexahydrocumène qui bout 10° plus haut (Zelinski et Reformatsky, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 215 ; *Bull.*, t. **16**, p. 1105). Si le dihydrocampholène est transformé en trinitropseudocumène, c'est à la suite d'une isomérisation analogue à celle que subit le campholène. La différence des deux points d'ébullition (133-143°) est bien celle que l'on observe entre des hydrocarbures isomères, l'un pentagonal et l'autre hexagonal.

Quant au mélange d'hydrocarbures C^8H^{14} et C^8H^{16}, obtenu par Wreden dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide camphorique, il doit être formé par les deux hydrocarbures

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ | \qquad\quad \| \\ CH^2 \text{———} CH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH\text{-}CH^3 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \text{———} CH^2 \end{array}$$

Le même mode de raisonnement explique leur transformation en dérivés de m.-xylène par l'acide sulfurique concentré.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH^3 \\ | \quad \diagdown \\ CH^2 \diagdown \quad \diagup C\text{-}CH^3 \\ CH \end{array} = H^4 + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ CH \diagup \quad \diagdown CH \\ \| \qquad\quad | \\ CH \diagdown \quad \diagup C\text{-}CH^3 \\ CH \end{array}$$

Ces diverses migrations peuvent paraître, à première vue, singulières ; elles le sembleront moins si l'on réfléchit aux transformations si aisées et depuis longtemps connues du nom de la pinacone en pinacoline, de l'amine $\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ CH^3 - C\text{-}CH^2\text{-}AzH^2 \\ CH^3 \diagup \end{array}$ en méthylisopropylcarbinol, du pyrrol en pyridine ; la synthèse ne tardera pas à démontrer leur réalité.

N° 109. — Analyse des boues précipitées au cours de l'affinage électrolytique du cuivre; par **M. A. HOLLARD.**

On sait que dans l'affinage électrolytique du cuivre, l'anode est constituée par du cuivre impur, la cathode par du cuivre pur et le bain par une solution acide de sulfate de cuivre. Sous l'influence du courant, le cuivre et un certain nombre d'impuretés de l'anode se dissolvent, le cuivre pour se précipiter à la cathode, les impuretés pour rester dans le bain jusqu'à ce que celui-ci en soit saturé. D'autres impuretés, au contraire, ne se dissolvent pas et vont former au fond de la cuve un dépôt qu'on désigne sous le nom de *boues électrolytiques.* Ces boues sont constituées par de l'*or*, de l'*argent*, des sels d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de bismuth, de *cuivre*, du sélénium et du tellure.

La grande richesse de ces bases en or et en argent leur donnent une très grande valeur, comme le montrent les analyses qui suivent :

	I.	II.	III.	IV.
Argent	25,816	36,521	38,480	46,580
Or	0,0337	0,0768	0,1020	0,1504
Cuivre	18,475	24,042	18,516	18,475

Les boues sont appréciées uniquement d'après leur teneur en or, argent et cuivre.

L'analyse par voie sèche, pour la détermination de l'or et de l'argent, a été admise jusqu'ici dans les raffineries électrolytiques de cuivre; elle est également adoptée par l'acheteur et par le vendeur des boues. Cette méthode consiste à faire fondre quelques grammes de boues en présence de litharge et de fondants appropriés, de façon à réunir dans un seul culot de plomb tout l'argent et tout l'or. Ce culot de plomb est coupellé ce qui donne un bouton constitué par l'or et l'argent de l'échantillon soumis à l'analyse. Ce bouton est pesé, puis dissous dans l'acide nitrique. On pèse l'or ainsi séparé, et le poids de l'argent s'obtient par différence. Quant au cuivre, on le dose généralement volumétriquement par la méthode de Volhardt, après attaque des boues par de l'eau régale, filtration du chlorure d'argent et évaporation du liquide filtré avec de l'acide sulfurique.

Le dosage du cuivre est, comme on le voit, long et compliqué; la méthode de dosage de l'argent et de l'or est relativement simple, mais laisse beaucoup à désirer quant à l'exactitude des résultats; en effet, dans la plupart des mélanges de fondants employés pour

la séparation de l'argent et de l'or, on évite l'emploi du nitre qui, cependant, peut seul faire passer la plus grande partie des impuretés dans les scories et seul permet d'obtenir à la coupellation un bouton d'argent et d'or pur. Si l'emploi du nitre est ainsi évité c'est qu'il peut faire passer une partie de l'argent dans les scories; par contre, en l'absence du nitre, on s'expose à la formation d'une certaine proportion de sulfure et d'arséniure d'or qui n'est pas entraînée dans le culot de plomb (Rivot).

Dans la méthode que nous employons, nous ne cherchons pas à séparer par la voie sèche la totalité de l'argent mais la totalité de l'or, et cela par le moyen du nitre. Quant à l'argent et au cuivre, nous les dosons par voie humide. La méthode est rigoureusement exacte et exige peu de manipulations.

Dosage de l'or. — On fait un mélange intime de :

Boues desséchées et pulvérisées	12gr,5
Litharge	50,0
Nitre	10,0
Carbonate de soude sec	25,0
Borax fondu pulvérisé	15,0

On introduit le mélange dans un creuset qui doit être rempli tout au plus jusqu'à la moitié de sa hauteur; on recouvre les matières de carbonate de soude sec. On fait chauffer très lentement jusqu'à fusion tranquille; à ce moment on introduit en une seule fois un mélange de 20 gr. de litharge et de 0gr,4 de charbon afin de réunir au fond du creuset les parcelles de plomb métallique qui peuvent encore rester dans la scorie. On termine par un coup de feu de quelques minutes.

L'opération dure environ 3/4 d'heure. On casse le creuset et on en retire un culot de plomb qui pèse de 15 à 20 gr.

Il ne faut jamais agiter les matières avec une lame de fer pendant l'opération si on ne veut pas s'exposer à avoir un culot de plomb riche en antimoine et en fer qui nuiraient à la coupellation (Rivot). Enfin on coupelle.

Dosage de l'argent et du cuivre. — 5 gr. de boues séchées, pulvérisées et contenues dans une nacelle en porcelaine, sont introduites dans un tube de verre. On fait passer à travers ce tube un courant de chlore sec et on chauffe le tube progressivement jusqu'à ce que le tube soit porté au rouge sombre. On peut chauffer plusieurs nacelles dans ce tube et conduire conséquemment plusieurs analyses en même temps. Quand il ne se dégage plus de chlorures volatils, on arrête l'opération; on obtient ainsi un résidu

constitué par les chlorures d'argent, de cuivre et de plomb et de l'or. Ce résidu est repris par de l'eau aiguisée d'acide nitrique qui dissout le cuivre; on filtre et la solution cuivrique est évaporée à sec avec 5 cc. d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes de cet acide; on reprend le résidu de l'évaporation par 20 cc. d'acide nitrique pur ordinaire et de l'eau; on étend à 300 ou 350 cc. et on précipite le cuivre par électrolyse (1).

Quant au chlorure d'argent on le dissout dans une solution de cyanure de potassium, en versant sur le filtre qui le contient de 120 à 140 cc. d'une solution de ce sel à 20 0/0. Le liquide filtré est étendu à 200 cc. avec de l'eau. On prélève 50 cc. de cette solution, on étend à 300 ou 350 cc. (2). Le bain ainsi obtenu est à 2 0/0 de cyanure; on l'électrolyse avec un courant de 0,05 ampère pendant 24 heures (2). Dans ces conditions on obtient un dépôt d'argent pur et complet.

Cette méthode d'analyse permet de conduire plusieurs analyses en même temps.

N° 110. — Dosage de l'acide formique en présence d'acide acétique et de corps organiques facilement oxydables; par M. Alexandre LEYS.

Le dosage de l'acide formique en présence d'autres corps organiques tels que l'acide acétique, l'alcool, offre des difficultés de nature spéciale. La distillation ne permet qu'un isolement imparfait et l'emploi direct des oxydants est la plupart du temps impossible.

M. Franz Freyer a bien donné il y a quelques années, dans la *Chemiker-Zeitung* (3), un procédé de titrage de l'acide formique en solution acétique, mais ce procédé perd toute sa valeur quand les produits ne sont pas rigoureusement purs et il est inapplicable en présence d'alcool (4).

Nous avons trouvé une réaction qui nous a permis de vaincre ces difficultés et de doser avec rigueur l'acide formique mélangé soit avec l'acide acétique soit avec l'alcool méthylique ou éthylique

(1) Voir pour les détails de l'opération électrolytique : A. HOLLARD, *Comptes rendus*, t. 123, p. 1003.

(2) On aura soin d'immerger le cône complètement dans la solution; de plus on fera passer le courant au moment de l'introduction du cône et de la spirale dans le bain, surtout quand la cathode présentera des points de soudure à l'or.

(3) N° 51, 1895. — Voir traduction dans *Moniteur de Quesneville*, juin 1896.

(4) Outre le procédé de F. Freyer, qui est une application des expériences de Chapmann et Thorp sur la non oxydation de l'acide acétique même à 100°

soit enfin avec les aldéhydes correspondantes. D'autres corps à n'en pas douter viendront tôt ou tard s'ajouter à cette liste forcément limitée.

Si on prend une solution d'acétate mercurique et qu'on y verse des quantités minimes d'acide formique aucune réaction ne semble se produire à la température ordinaire.

Le mélange reste limpide et ce n'est que quelques heures plus tard que des écailles nacrées d'une grande légèreté commencent à se déposer dans le vase fermé pour empêcher toute évaporation. Ce sont des cristaux d'acétate mercureux dont le dépôt augmente pendant 8 à 15 jours suivant la température ambiante et les quantités réagissantes. On voit également de fines bulles de gaz se dégager de la masse.

Avec de plus fortes quantités d'acide formique le sens de la réaction ne change pas. On n'observe aucun trouble par le mélange avec l'acétate mercurique, seulement le dépôt met moins de temps à se produire et au lieu d'être formé d'écailles cristallines légères il semble différer quelque peu et prend la forme d'un précipité blanc pulvérulent.

Cette réaction lente à se terminer à la température ordinaire se fait avec rapidité quand on chauffe jusqu'à l'ébullition. On voit des bulles de gaz de plus en plus nombreuses se dégager sur les parois du vase et simuler même l'ébullition bien que celle-ci ne soit pas encore commencée.

On arrête de chauffer au premier bouillon et déjà l'on voit de légers cristaux flotter à la surface. Par le refroidissement tout le liquide se remplit de cristaux d'une blancheur éclatante simulant une prise en masse.

La présence d'acide acétique, d'alcool ou d'aldéhyde n'empêche nullement cette réaction, mais quand leurs proportions deviennent considérables, le volume du précipité varie. Les cristaux sont plus grenus, plus denses et n'occupent plus toute la masse. Néanmoins les analyses réitérées que nous avons faites nous ont toujours

par l'acide chromique, il existe un moyen de dosage de l'acide formique mélangé à l'acide acétique qui est dû à MM. Portes et Ruysson. Ce procédé a été modifié par M. Scala (*Gazz. chim. ital.*, 1890, p. 393). M. Lieben qui a étudié cette dernière méthode en donne l'appréciation suivante :

La réaction est toujours très lente à se terminer, ce qui expose à des pertes d'acide formique. On n'arrive à des résultats à peu près utilisables qu'en employant un notable excès de chlorure mercurique. M. Lieben indique quatre fois le poids théorique ou cinquante fois le poids de l'acide formique et recommande de chauffer pendant 6 à 8 heures.

montré le même rapport entre l'acide formique agissant et les quantités de mercure trouvées à l'état de sel mercureux.

Nous croyons donc quoique nous ne l'ayons pas encore vérifié que nous avons affaire à deux genres de cristaux d'acétate mercureux dont l'un au moins renferme une certaine quantité d'eau.

Quoi qu'il en soit, la réaction est toujours totale quand on a atteint la température d'ébullition du mélange; et, en effet, dans les divers cas, si on sépare les cristaux par filtration, le liquide filtré ne se trouble plus même au bout de plusieurs jours.

Voici selon nous ce qui se passe :

L'acide formique déplace l'acide acétique de l'acétate mercurique et donne du formiate mercurique qui est instable et se change spontanément en formiate mercureux ainsi que l'a reconnu Liebig.

Le formiate mercureux est à son tour attaqué par l'acide acétique et il se forme de l'acétate mercureux très peu soluble qui cristallise.

Cette action peut se représenter de la façon suivante :

$$2\,{}^{CH^3\text{-}CO.O}_{CH^3\text{-}COO}{>}Hg + 4H\text{-}CO.OH = 4CH^3\text{-}CO.OH + 2\,{}^{H\text{-}CO.O}_{H\text{-}CO.O}{>}Hg,$$

$$2\,{}^{H\text{-}CO.O}_{H\text{-}CO.O}{>}Hg = {}^{H\text{-}COO}_{H\text{-}COO}{>}Hg^2 + H\text{-}CO.OH + CO^2,$$

$${}^{H\text{-}COO}_{H.COO}{>}Hg^2 + 2CH^3\text{-}CO.OH = {}^{CH^3\text{-}COO}_{CH^3\text{-}CO.O}{>}Hg^2 + 2H\text{-}CO.OH.$$

La destruction d'une seule molécule d'acide formique suffit à l'accomplissement de ce cycle et il se dépose une molécule d'acétate mercureux.

Ajoutons que la caractéristique de cette réaction est de se produire avec les quantités les plus minimes d'acide formique : dix milligrammes introduits dans une solution d'acétate mercurique produisent même à froid un volumineux dépôt.

Pour reproduire facilement les expériences que nous venons de décrire il faut se servir de solutions d'acide formique à 1 0/0; une concentration plus forte donne de moins bons résultats.

On prend un vase de Bohême portant un trait de jauge pour 100 cc., on y verse 10 cc. de la solution acide, 20 cc. d'une solution d'acétate mercurique à 20 0/0, on complète à 100 avec de l'eau distillée et chauffe jusqu'à l'ébullition. On arrête, sitôt celle-ci atteinte et on laisse refroidir lentement.

Après avoir reconnu par de nombreuses analyses que la précipitation d'une molécule d'acétate mercureux correspondait bien à la destruction de H-COOH, ayant trouvé un moyen commode de

peser le sel mercureux produit, nous avons établi la méthode de dosage qui va suivre et qui est rigoureuse.

Cas d'un mélange d'acide acétique et d'acide formique.

On commence par prendre le titre acidimétrique du mélange et on évalue le tout en acide acétique. Ici il faut distinguer deux cas :

1er cas. — Le mélange est riche en acide acétique et ne renferme qu'une faible quantité d'acide formique.

On étend d'eau s'il est nécessaire de façon à avoir un liquide d'une richesse de 20 à 30 0/0.

2e cas.—Le mélange atteint la proportion de 1 d'acide formique pour 20 d'acide acétique.

A partir de ce rapport et pour tout rapport supérieur on étend d'eau de façon à avoir un liquide marquant une acidité de 2 0/0.

En possession d'une liqueur suffisamment étendue, on en prélève 10 cc. que l'on verse dans un verre de Bohême portant vers le tiers de sa hauteur un trait de jauge pour 100 cc., on y ajoute de 20 à 30 cc. d'une solution d'acétate mercurique à 20 0/0 et on complète au trait avec de l'eau distillée.

La quantité relativement grande d'acétate mercurique ainsi mise en présence est nécessaire car nous avons reconnu que le sel mercureux produit n'est stable qu'en présence de cet excès. Quand la proportion n'en est pas suffisante, il ne tarde pas à s'altérer, devient gris en abandonnant du mercure.

On chauffe alors de façon à atteindre l'ébullition en 7 ou 8 minutes et sitôt celle-ci commencée on retire le feu et laisse refroidir jusqu'au lendemain. Le produit obtenu est d'un blanc éclatant.

On le recueille sur un entonnoir dans la douille duquel on a introduit un tampon de coton de verre et on entraîne les parties adhérentes au verre au moyen du filtrat que l'on reverse dans le vase où s'est opéré la réaction. Quand le bohême ne renferme plus trace de précipité on laisse égoutter l'entonnoir, puis on lave 4 ou 5 fois avec de l'alcool à 95° G. L. renfermant 2 cc. 0/0 d'acide acétique cristallisable.

Cette légère acidité empêche la solution d'acétate mercurique qui imprègne les cristaux d'être décomposée par l'alcool fort et permet ainsi un lavage parfait du dépôt. On termine par deux ou trois passages d'alcool neutre à 95° G. L. sur l'entonnoir pour enlever toute trace d'acide acétique et finalement on se débarrasse de l'alcool par quelques lavages à l'éther anhydre.

On laisse le produit se dessécher soit à l'air libre ou plus rapidement dans une cloche où l'on fait le vide et on obtient sur le

filtre une masse feutrée d'un magnifique blanc argenté ressemblant vaguement à des paillettes d'acide borique. On dissout rapidement les cristaux dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau.

Pour obtenir de bons résultats il faut que l'action soit presque instantanée afin d'éviter une légère précipitation de mercure; mais alors même qu'elle se produirait, la quantité de mercure précipité est tellement minime que l'erreur est négligeable. Du reste ce léger louche disparaît de lui-même par quelques heures de repos.

On plonge brusquement dans l'acide azotique l'entonnoir avec ce qu'il contient, puis on le retire en le lavant convenablement. On complète à un volume donné et il ne reste plus qu'à doser le mercure à l'état de sel mercureux dans la solution.

On prélève 10 cc. de la solution d'azotate mercureux ; on étend d'une grande quantité d'eau et précipite par un léger excès de chlorure de sodium. Après un repos suffisant pour que le liquide qui baigne le précipité se soit éclairci, on recueille le chlorure mercureux sur un filtre taré. On lave jusqu'à neutralité du liquide filtré et on porte à l'étuve à 100°. Il importe de ne laisser le chlorure mercureux exposé à la température de 100° que le temps strictement nécessaire à la dessiccation, car nous avons reconnu que même à cette température, il se produit une volatilisation sensible du produit.

Le tableau suivant en fera la preuve.

	Poids du précipité.	Perte.
Premier jour................	0^{gr},066	»
Deuxième jour..............	0,061	5 milligrammes
Troisième jour..............	0,056	10 —
Quatrième jour..............	0,051	15 —
Cinquième jour.............	0,048	19 —

On multiplie le poids de chlorure mercureux trouvé par 0,0976, afin d'obtenir l'acide formique correspondant. Pour avoir le facteur 0,0976, on s'appuie sur les considérations suivantes :

La destruction d'une molécule d'acide formique amène la précipitation d'une molécule d'acétate mercureux; mais, pour le dosage, l'acétate étant converti en chlorure, on peut écrire

$$471\,x = 46 \qquad \text{d'où} \qquad x = 0,0976.$$

Les divers échantillons d'acide formique que nous avons essayés nous ont donné des résultats absolument concordants. Nous les amenions tous à renfermer 1,30 0/0 d'acide réel. Nous en prélevions 10 cc., soit 0^{gr},130, que nous mettions dans le vase à réaction en y ajoutant 2 cc. d'acide acétique cristallisable avant de com-

pléter par le sel de mercure et l'eau. Voici une série de résultats :

	gr
Premier résultat	0,132
Deuxième résultat	0,129
Troisième résultat	0,1289
Quatrième résultat	0,1288

Ce tableau montre les déterminations obtenues sur un mélange de 2 d'acide acétique et 0,130 d'acide formique, autrement dit sur un acide acétique renfermant 93,9 d'acide acétique réel et 6,1 d'acide formique.

Les expériences que nous avons faites nous autorisent à avancer qu'on obtiendrait des résultats tout aussi rigoureux avec un acide renfermant 99 0/0 d'acide acétique et 1 0/0 d'acide formique.

Cas d'un mélange d'acide formique avec de l'alcool.

Après avoir déterminé l'acidité, on étend d'eau pour amener le liquide à marquer de 1 à 2 0/0. On en verse 10 cc. dans le verre de bohême où se fera la réaction ; puis, avant d'ajouter l'acétate mercurique, on met 2 cc. d'acide acétique cristallisable pour empêcher sa précipitation. On continue ensuite comme précédemment et l'on obtient ou le produit déjà décrit ou bien, quand la proportion d'alcool est notable, des cristaux grenus et denses dont nous avons également parlé. De toute façon, les résultats sont aussi précis. Pour $0^{gr},130$ d'acide mis en réaction dans de l'alcool à 30° G. L., nous avons trouvé 0,129.

Cas d'un mélange d'acide formique, d'acide acétique et d'alcool.

On opère comme précédemment en négligeant toutefois d'ajouter de l'acide acétique quand la proportion en est déjà forte dans la liqueur.

Tout ce que nous venons de dire pour l'alcool éthylique ou méthylique peut se répéter pour leurs aldéhydes pures ou mélangées à eux. Nous inclinons même à penser, sans pouvoir affirmer puisque nous n'avons pas vérifié, que beaucoup d'autres corps organiques pourront être présents sans nuire à la réaction.

Sans trop nous étendre sur les applications dont ce procédé est susceptible, nous indiquerons cependant les suivantes :

Détermination des petites quantités d'acide formique qui se trouvent dans certains spiritueux naturels et, par là, moyen de les différencier des produits factices.

Détermination des quantités d'acide formique qui, mélangées à l'acide acétique, se trouvent dans le formol du commerce.

Moyen de titrer l'aldéhyde formique après oxydation.

Enfin, moyen de déceler et de titrer l'alcool méthylique mélangé à l'alcool de vin quand on sera en possession d'une méthode d'oxydation qui transforme les alcools en acidessans attaquer ces derniers.

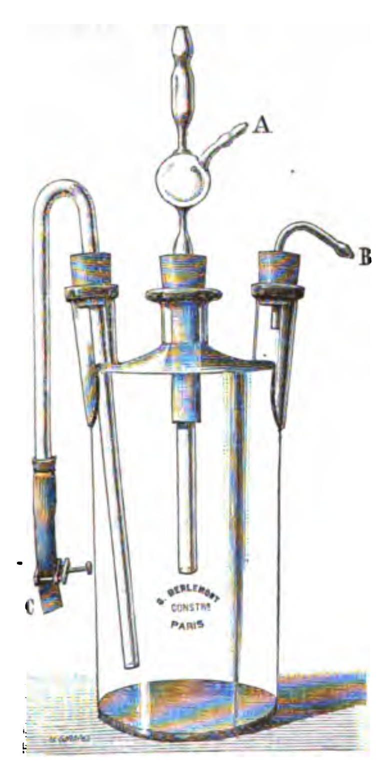
N° 111. — Recherche de la sciure de bois dans les farines ; par M. G.-A. LE ROY.

La recherche de l'adultération par la sciure de bois, des farines de froment de qualité inférieure (connues industriellement sous le nom de recoupes, etc.), et surtout des farines d'orge, d'avoine, etc, qui contiennent normalement des débris cellulosiques provenant du grain lui-même, est assez difficile à caractériser. Cependant les traités relatifs à la recherche des falsifications, ne donnent aucune indication satisfaisante sur ce sujet. J'ai tenté d'appliquer à la divulgation de cette falsification, les réactions colorées produites sur la cellulose, par différentes substances, telles que : l'orcine, l'amidol, la diméthylparaphénylènediamine, l'indol, le pyrrol, la phloroglucine, etc., réactions connues, mais non appliquées jusqu'alors, dans ce but spécial. La phloroglucine employée en solution alcoolique, fortement acidifiée par l'*acide phosphorique*, m'a donné d'excellents résultats. Une telle solution, dont on imbibe la farine suspecte donne après un chauffage très léger, une coloration intense rouge carminée, aux particules de sciure de bois; la coloration qu'elle produit sur les matières cellulosiques provenant du grain lui-même est nulle ou à peine marquée, du moins dans les premiers temps. Les particules d'amidon restent incolores. L'observation peut se faire à l'œil nu, ou mieux avec une forte loupe. La solution chlorhydrique de phloroglucine agit dans les mêmes conditions plus énergiquement; la différence de coloration entre les particules de cellulose-bois et de cellulose-grains est moins tranchée. Les différents « fleurages » de bois tels que ceux de sapin blanc, sapin rouge, bouleau, chêne, merisier, etc., donnent la couleur indicatrice. Le « fleurage » de corozo ne la donne malheureusement pas.

On peut arriver à une certaine approximation du *quantum* de fleurage de bois ajouté à une farine reconnue adultèrée, en additionnant un type de farine de même nature reconnu pur, avec des quantités connues de fleurage de bois, et en comparant ensuite colorimétriquement ces types de falsification, avec la farine suspecte, traitée par le réactif, à la même température et pendant le même laps de temps.

N° 112. — Sur une nouvelle trompe soufflante de MM. BOURCET et BERLEMONT.

Ce nouvel appareil est destiné à remplacer les trompes métalliques dont le prix très élevé, la marche inconstante et le fort débit d'eau étaient autant d'obstacles à leur usage courant dans les laboratoires.



Cette nouvelle trompe à eau, de construction assez simple pour être réalisée par chacun, présente les avantages suivants : elle fonctionne avec une faible pression (10 où 12 m.), ne débite que 300 litres d'eau à l'heure et est susceptible d'actionner facilement un chalumeau de laboratoire, de fournir de l'air comprimé sous la pression de 50 centimètres de mercure avec la pression d'eau indiquée. Elle peut en outre servir comme trompe aspirante pour faire des barbottages, évaporations rapides en courant d'air, etc.

Son prix peu élevé, sa faible dépense en eau et le peu d'espace qu'elle occupe en font un instrument très pratique pour tous les laboratoires.

Description. — La trompe est reliée par sa partie supérieure avec le robinet d'eau et sa partie inférieure est montée sur la tubulure centrale d'un flacon à trois ouvertures; la tubulure A sert pour l'aspiration de l'air et B pour la sortie de l'air comprimé. A la troisième tubulure est adapté un siphon C dont on règle le débit au moyen d'une pince à vis agissant sur un tube de caoutchouc.

Ce débit doit être réglé de telle sorte que le niveau de l'eau dans le flacon se maintienne environ au tiers inférieur.

Nous avons ajouté ensuite un tube de sûreté à mercure, non représenté sur la figure, placé sur la tubulure B et destiné à éviter un excès de pression dans le cas où on fermerait la sortie d'air sans arrêter l'eau.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Action des oxydants sur quelques corps azotés; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. **126**, p. 1042; 4.4.98). — Le chlorhydrate d'hydroxylamine est instantanément décomposé, avec dégagement d'azote, par les solutions d'hypochlorite de calcium, sodium, potassium à excès d'alcali. Le chlorhydrate de méthylamine fournit déjà de l'azote à froid; il se décompose à une temp. peu élevée. Le chlorhydrate d'éthylamine ne donne rien à froid; il faut chauffer pour obtenir de l'azote. L'aldéhyde ammoniaque donne d'abord un peu d'azote, puis, à temp. élevée, du formène. En dernier lieu, il se forme une *collidine*. L'éthylène-diamine, la diéthylène-diamine, la propylène-diamine donnent peu d'azote. Le chlorhydrate d'hydrazine, la phénylhydrazine et la méthylphénylhydrazine libres donnent de l'azote à froid. — Les hypochlorites, agissant sur la pipéridine, la nicotine, la spartéine, la cocaïne, l'ecgonine, ne fournissent pas d'azote; l'antipyrine, au contraire, en dégage. G. ANDRÉ.

Sur la physiologie du gentianose; son dédoublement par les ferments solubles; Em. BOURQUELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 1045; 4.4.98). — Comme le sucre de canne, le gentianose est dédoublé par certains ferments solubles: la diastase et l'émulsine n'agissent pas sur lui, le liquide demeuré pendant trois jours au contact d'une culture mûre d'*Aspergillus niger*, ainsi que l'invertine, le dédoublent. Mais l'invertine agit plus lentement sur lui que sur le saccharose. Il semble que les glucoses se trouvent dans la molécule du gentianose en partie sous forme de saccharose que dédouble l'invertine, il reste un polyglucose que, seul, peut hydrolyser l'un des ferments solubles de l'*Aspergillus*. G. ANDRÉ.

Recherche de la sciure de bois dans les farines; G. A. LE ROY (*C. R.*, t. **126**, p. 1047; 4.4.98). — L'auteur propose à cet effet l'emploi de la phloroglucine en solution alcoolique fortement acidifiée par PO^4H^3. Si on imbibe la farine suspecte avec une semblable solution et que l'on chauffe légèrement, les particules de sciure de bois prennent une coloration intense rouge carminé; les matières cellulosiques provenant du grain lui-même ne se colorent que très peu, au moins dans les premiers temps; les particules d'amidon restent incolores. G. ANDRÉ.



1829-1897

Phot. Pirou

Héliog. Dujardin

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

PAUL SCHÜTZENBERGER

PAR

CH. FRIEDEL
Membre de l'Institut.

La chimie française a été, depuis quelques mois, rudement frappée Après A. Combes, l'une des meilleures espérances de la génération de chimistes destinée à remplacer ceux qu'atteint l'âge, c'est un maître éprouvé qui vient de lui être enlevé, alors que sa vigueur, sa puissance extraordinaire de travail, sa jeunesse d'esprit et de corps permettaient à tous, et à lui-même, de croire qu'il pourrait continuer longtemps encore son œuvre féconde, en donnant à ses élèves l'exemple d'une vie consacrée tout entière aux recherches chimiques avec le plus parfait désintéressement et sans autre mobile que l'amour de la science et de la vérité.

Paul Schützenberger, né à Strasbourg le 23 décembre 1829, était fils d'un ancien maire de la ville, homme distingué, qui occupait une chaire à la Faculté de droit. Il était neveu, et neveu particulièrement aimé, du Dr Charles Schützenberger, professeur à la Faculté de médecine, qu'un accident grave avait rendu infirme dès sa jeunesse, et qui n'en fut pas moins, pendant une longue vie, un praticien hautement estimé et l'un des ornements de l'ancienne Faculté de Strasbourg. Un autre oncle, Louis Schützenberger, était propriétaire d'une grande brasserie et père du peintre bien connu. Comme on voit, par sa famille, il touchait à l'enseignement, à l'industrie et à l'art, et cette triple tendance se retrouve dans ses

travaux et dans ses récréations, car l'art qu'il aimait beaucoup ne fut jamais pour lui qu'une diversion à laquelle il consacrait les rares moments qu'il dérobait à ses travaux.

Il montra tout jeune une vive intelligence et, en même temps, la qualité maitresse, une grande énergie et tenacité de caractère. Il a raconté à son ami A. Gautier que pour s'endurcir et pour exercer sa volonté, il se couchait parfois, dans sa jeunesse, sur des barres de bois équarries ou dans des draps aspergés d'eau glacée. Sa solide santé résista à ces exercices ascétiques et l'on put voir dès lors de quoi il serait capable quand il appliquerait ces qualités à un travail sérieux.

Il fit ses classes au Lycée de Strasbourg et y eut pour camarades plusieurs hommes qui se sont distingués depuis dans des carrières diverses : Eug. Risler, actuellement directeur de l'Institut agronomique; le général Cailliot, commandant de corps d'armée, et Linder, inspecteur général, président du conseil général des mines. Bachelier ès lettres en 1847, après avoir fait sa classe de mathématiques spéciales au lycée, il passa en 1849 l'examen du baccalauréat ès sciences, qui se préparait alors à la Faculté sous la direction de professeurs tels que, sans doute, jamais faculté de province n'en réunit, Pasteur, Daubrée, Bertin, Lereboullet, tous faits pour inspirer, à un haut degré, l'amour de la science. C'est sous cette influence, sans doute, et poussé par le désir de faire une carrière scientifique, comme Wurtz l'avait été quelques années auparavant, encouragé aussi par son oncle le médecin, que Schützenberger commença ses études en médecine. Mais, dans celles-ci, bien des choses lui répugnaient, les cadavres, les opérations sanglantes. Tout en continuant ses études régulières, il fut heureux d'entrer, dès l'abord, dans une voie plus scientifique et dans laquelle il se sentit tout de suite sur son véritable terrain, en étant reçu, comme aide préparateur, dans le laboratoire de M. Cailliot, le père de son camarade, professeur de chimie à la Faculté de médecine. Nommé à ces modestes fonctions au commencement de 1850, il fut, dès la fin de la même année, promu à celles de préparateur en chef. Wurtz aussi avait été préparateur de Cailliot et avait même commencé, dans son laboratoire, le cours de ses brillantes recherches, gêné quelque peu par les soins minutieux que son chef prenait du matériel qui lui était confié et particulièrement de ses balances de précision dont il ne permettait pas à ses préparateurs de se servir. Wurtz était obligé de traverser la cour séparant la Faculté de médecine de celle des sciences pour aller faire ses pesées, au laboratoire de Persoz. Il n'avait pas gardé rancune à

son ancien chef de cette défiance excessive et nous avons vu, pendant longtemps, le vénérable savant continuer, après l'annexion de l'Alsace, dans le laboratoire de la Faculté de médecine de Paris où Wurtz lui avait offert l'hospitalité, ses travaux sur les acides de la térébenthine, avec la même minutie, la même patience au milieu du respect et de l'affection de tous.

En 1853, Schützenberger fut appelé par Persoz à Paris, comme préparateur au laboratoire du cours de teinture et d'impression du Conservatoire des arts et métiers. Il n'y resta pas longtemps, soit qu'il ait désiré saisir une occasion qui se présentait pour lui d'entrer dans le professorat, et de se placer en même temps dans le centre principal d'une industrie qui avait dès lors excité son intérêt, soit qu'il n'eut pas grand désir de rester longtemps soumis aux rudesses d'un professeur connu pour être très exigeant et peu aimable pour ses préparateurs. Schützenberger fut nommé, en 1854, chargé de cours et, dès 1855, professeur titulaire à l'école professionnelle de Mulhouse qui fut, en 1858, transformée en École supérieure d'enseignement des sciences, et où il professa avec grand succès jusqu'en 1865.

Pendant cette période, il paya largement son tribut à l'industrie locale par des travaux pleins d'intérêt. Dès 1855, il publia, dans le *Bulletin de la Société industrielle*, son premier mémoire : *Sur les produits pectiques de la garance et leur influence dans l'opération du garançage*.

L'analyse immédiate de la purpurine commerciale, extraite de la garance d'Alsace par le procédé d'Émile Kopp, le conduisit à la découverte de trois nouvelles matières colorantes, qui sont contenues sous forme de glucosides dans la racine de garance. Ces séparations ont pu être effectuées en vertu de différences de solubilité dans le benzène et dans l'alcool. Le produit brut digéré à 50 ou 60° avec du benzène lui enlève la xanthopurpurine $C^{14}H^{8}O^{4}$, isomère de l'alizarine. La partie insoluble dans le benzène, formant la masse principale, est séchée et épuisée par l'alcool à 56°, à la température de 50°. Après refroidissement, on voit se déposer des grumaux cristallins formés par un hydrate d'alizarine. Ces deux matières enlevées, il reste encore de la purpurine et de la pseudopurpurine que l'on sépare en profitant de l'insolubilité de la pseudopurpurine dans l'alcool bouillant.

Il montra aussi que l'alizarine et la purpurine sont les seuls principes de la garance qui entrent utilement dans la coloration des tissus; ceux-ci, après avivage, ne retiennent ni xanthopurpurine, ni pseudopurpurine.

Portant ses recherches sur d'autres matières colorantes naturelles, Schützenberger réussit à isoler l'acide carminique de la cochenille à l'état cristallisé, renfermant $C^9H^8O^5$, fournissant un sel de sodium cristallisé $C^9H^6Na^2O^5$ et par l'action de l'iodure d'éthyle sur ce sel de sodium, un éther $C^9H^7(C^2H^5)O^5$. La matière colorante industrielle qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'acide carminique est l'amide de cet acide.

Les matières colorantes de la gaude (lutéoline) et des graines de nerprun (rhamnégines α et β) ont été isolées par lui à l'état de pureté. Ces deux dernières sont des glucosides que l'acide sulfurique étendu dédouble en rhamnétines α et β et isodulcite.

Si nous ajoutons encore des travaux sur la catéchime du cachou jaune et sur les produits de réduction de l'isatine par l'acide iodhydrique, et de l'indigotine par le zinc en poudre et l'hydrate de baryte, nous aurons indiqué les principaux travaux de recherches exécutés par Schützenberger sous l'influence du milieu dans lequel il vivait alors et en vue d'élucider certaines questions industrielles. En même temps, il contribuait efficacement à diriger du côté scientifique la vie de la Société industrielle de Mulhouse qui a rendu et qui rend encore de si grands services au pays, ce qui ne l'empêchait pas de terminer ses études en médecine et de conquérir la même année (1855) le grade de docteur, avec une thèse sur le système osseux. Cinq ans plus tard, il concourut avec succès pour l'agrégation de chimie à la Faculté de médecine de Strasbourg. L'année précédente, il avait passé à Strasbourg l'examen de la licence ès sciences physiques et, en 1863, il avait présenté à la Faculté des sciences de Paris une thèse remarquable dans laquelle il faisait preuve des qualités rares d'initiative et d'originalité que l'on a retrouvées depuis dans tous ses travaux.

Il fut guidé dans ce travail par l'idée de remplacer dans un acide tel que l'acide acétique l'atome d'hydrogène qui y est si facilement remplaçable par un métal ou par un radical électropositif, par un élément électronégatif tel que le chlore. Il n'atteignit le but qu'il s'était proposé qu'après de nombreuses tentatives dans lesquelles tout en entrevoyant des composés du type qu'il se proposait de former, il ne parvenait pas encore à les isoler.

D'abord, il essaya de les obtenir en faisant réagir le protochlorure d'iode sur l'acétate de sodium ; il se forma du chlorure de sodium, mais il fut impossible de séparer de celui-ci l'acétate d'iode qui devait avoir pris naissance en même temps. Il fut seulement possible de constater, lorsqu'on chauffe le produit un peu au-dessus de 100°, la formation des produits que doit donner la décomposi-

tion de l'acétate d'iode, c'est-à-dire de l'éther méthylacétique de l'iodure de méthyle, de l'acide acétique, de l'acide iodique, de l'anhydride carbonique et de l'iode. La même réaction appliquée aux sels d'autres acides organiques donna des résultats analogues, avec cette différence que la décomposition du benzoate d'iode, du nitrobenzoate, etc., fournit un certain nombre de dérivés qui n'avaient pas encore été obtenus, tels que le benzène monoiodé, le phénol monoiodé, le nitrobenzène iodé, etc.

Encouragé par ces premiers résultats, Schützenberger chercha à produire des composés du même type en évitant la formation du sel marin trop difficile à séparer du produit cherché. Il essaya de combiner l'anhydride acétique avec l'anhydride hypochloreux.

Il y parvint en mélangeant à basse température et à l'abri de la lumière les deux anhydrides ; au bout de quelques heures, la combinaison est complète et l'on a un produit unique, isomérique avec l'acide monochloracétique, mais s'en distinguant de la manière la plus complète par ses caractères chimiques. Le nouveau composé n'est pas un acide, mais un corps neutre ; il est détonant, décomposable par l'eau en donnant de l'acide acétique et de l'acide hypochloreux. Toutes ces propriétés montrent que l'on a bien affaire à un composé du type prévu par Schützenberger. Il avait réussi à obtenir l'acétate de chlore cherché ou, si l'on aime mieux se servir d'un langage auquel on est plus habitué, un anhydride mixte acétique et hypochloreux.

L'étude de ce composé nouveau fut faite avec le plus grand soin; elle réservait encore une belle découverte complémentaire.

L'action du brome sur l'acétate de chlore donne lieu à un dégagement de chlore avec formation d'un composé qui est évidemment un acétate de brome et qui possède des propriétés analogues au composé primitif avec une instabilité encore plus grande.

Mais l'iode donne des résultats tout autres; si on l'ajoute peu à peu à une solution d'acétate de chlore dans l'anhydride acétique, on voit l'iode disparaître, du chlore se dégager abondamment et lorsque tout l'acétate de chlore est décomposé, se déposer dans la solution de petits cristaux brillants que l'on peut purifier par une cristallisation dans l'anhydride acétique.

Il semblait que ce dût être l'acétate d'iode correspondant à celui de chlore, CH^3-COOI ; mais il n'en est rien. Un atome d'iode, au lieu de remplacer comme d'habitude l'atome de chlore, en remplace 3 atomes pris dans 3 molécules d'acétate de chlore et, liant ensemble ces 3 molécules, fournit un composé $(CH^3\text{-}COO)^3I$, dans lequel, comme dans le trichlorure d'iode, l'iode fonctionne comme

trivalent. C'est même le premier exemple d'un composé organique qui présente cette particularité. Comme on sait, beaucoup d'autres ont été découverts et étudiés depuis lors. Cette découverte était si inattendue, qu'elle n'attira même pas l'attention des chimistes comme elle l'aurait mérité.

Elle servit toutefois d'argument à ceux qui soutenaient que l'atomicité (ou valence) est une quantité qui peut varier avec les circonstances, c'est-à-dire avec la nature des corps qui réagissent l'un sur l'autre et avec la température, à l'inverse de ceux qui la regardent comme une quantité invariable et fixe comme le poids atomique.

Outre l'acétate d'iode, Schützenberger fit connaître un composé qu'il nomma iodol diacétochlorhydrique, qui appartient au même type de combinaison et dans lequel un groupe oxacétyle est remplacé par un atome de chlore.

L'acide acétique n'est pas seul à fournir de pareils composés; l'acide butyrique s'y prête également, quoiqu'avec une facilité moindre.

Dans le même ordre d'idées et par un procédé analogue, Schützenberger a obtenu un sulfate hypochloreux, résultat de la combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'anhydride hypochloreux.

Il se forme ainsi un composé $HSO^3.Cl^2O$ qui à la longue, se scinde en anhydride sulfurique et en un corps $2SO^3.Cl^2O$ ou $S^2O^7Cl^2$, qui est de l'acide pyrosulfurique dans lequel les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par du chlore.

Ce dernier est un corps beaucoup plus stable que l'acide hypochloreux, ne se décomposant qu'au-dessus de 100°, en donnant du chlore, de l'oxygène et de l'anhydride sulfurique. Il brûle les matières organiques avec incandescence. L'eau le dédouble en acides sulfurique et hypochloreux.

L'acétate de cyanogène, ou anhydride mixte acétique et cyanique a été obtenu par l'action du cyanate d'argent bien sec sur le chlorure d'acétyle refroidi au-dessous de 0°. Le produit de la réaction est sec et pulvérulent et représente sans doute un terme condensé: le cyanurate d'acétyle. Chauffé au-dessus de 100°, il donne un liquide volatil, incolore, mobile, à odeur forte et piquante, que l'eau décompose immédiatement en acide carbonique et acétamide. L'acétate de cyanogène formé paraît, d'après cette réaction, correspondre à l'isocyanate d'éthyle de Wurtz.

Lorsqu'on traite de même le cyanate d'argent par le chlorure de benzoyle et que l'on chauffe, il se dégage de l'acide carbonique

et il se forme du benzonitrile; une réaction analogue, mais seulement partielle, se produit aussi avec un corps brut obtenu dans la réaction du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent; il distille une certaine quantité d'acétonitrile en même temps que l'acétate de cyanogène.

Sur les indications de Schützenberger, un de ses élèves, M. le Dr P. Miquel, a étendu ces recherches sur l'acétate de cyanogène à la production des composés analogues sulfocyanés et a préparé les sulfocyanates d'acétyle, de silicium, de phosphore et d'arsenic. Ce sont là encore autant d'anhydrides mixtes des acides sulfocyanique, silicique, phosphoreux et arsénieux.

Ces composés divers, et l'acétate de chlore en particulier, ne sont pas intéressants seulement par eux-mêmes; ils se prêtent à des réactions régulières en se fixant sur les composés non saturés, tels que les hydrocarbures éthyléniques, comme fait par exemple, l'acide hypochloreux hydraté. Carius a montré que celui-ci se combine avec l'éthylène pour donner la monochlorhydrine de glycol; l'acétate de chlore de même a fourni à Schützenberger l'acétochlorhydrine du glycol. Celle-ci, sous l'action de la potasse caustique étendue se dédouble en acétate et chlorure de potassium avec formation d'oxyde d'éthylène (1).

De même, avec l'amylène, on obtient l'acétochlorhydrine éthylénique. M. Lippmann, de Vienne, qui avait été associé à ces dernières expériences et qui les poursuivait au laboratoire de Wurtz, ayant passé, avec un matras renfermant de l'acétate de chlore, trop près d'un bec de gaz allumé, occasionna une explosion d'une extrême violence qui pulvérisa le matras et lança dans tous les sens de menus fragments de verre, criblant de petites blessures le visage et les mains de l'opérateur, sans toutefois lui occasionner aucune blessure sérieuse. L'auteur lui-même de la découverte de ce corps dangereux, plus soigneux et plus prudent dans ses expériences, n'éprouva jamais un accident pareil, quoiqu'il en ait manipulé des quantités considérables.

Le travail de Schützenberger sur l'acétate de chlore fut pour lui l'occasion d'une étude sur le proto-chlorure d'iode pour lequel il fut conduit à rectifier les données de Berzélius. Au lieu d'être oléagineux, quand il est pur, il cristallise facilement en beaux et

(1) Pour ne pas couper en deux l'exposé d'une série de recherches qui s'est poursuivie pendant un temps assez long, nous sommes obligés de ne pas respecter entièrement l'ordre chronologique qui n'a d'ailleurs, en ceci, qu'une importance secondaire.

volumineux prismes transparents, couleur de rubis, fondant à 27° et bouillant à 108°.

Il étudia aussi l'action de l'eau sur ce composé ; il se fait un abondant dépôt d'iode et la solution renferme de l'acide iodique et un autre corps qui peut être enlevé à la solution par l'éther. Schützenberger a montré que c'est une combinaison de protochlorure d'iode avec l'acide chlorhydrique ICl^2H qui répond au type trivalent de l'iode. C'est la formation de ce produit stable en présence de l'eau, qui empêche la transformation totale du chlorure d'iode, en présence de l'eau, en acide iodique, acide chlorhydrique et l'iode.

En 1865, Balard appela Schützenberger comme préparateur au Collège de France. Si bienveillant et foncièrement bon que fût Balard, il n'était pas toujours commode pour ses préparateurs. Il leur remettait, assez souvent peu avant l'heure du cours, le programme des expériences à faire, et se souvenant sans doute du temps où il avait été forcé à la plus stricte économie, il exigeait aussi qu'ils employassent pour leurs opérations, non pas les ustensiles et les vases officiels, comme il disait, et commodes, mais bien des vases et des ustensiles moins coûteux faits pour un tout autre usage. Il ne comptait pas le temps perdu dans ces essais difficiles et la satisfaction d'avoir pu se passer d'une cornue, d'un fourneau de laboratoire, de poids en platine, de tubes de verre, le faisait passer sur tout. La bonne volonté et l'activité intelligente de Schützenberger furent à la hauteur de ces exigences, et tout en luttant parfois pendant longtemps pour obtenir l'achat d'une bonne balance ou d'une grille à combustion nécessaires pour ses travaux, il donnait toute satisfaction à son digne maître et ne se laissait arrêter par ces petites difficultés, ni dans l'accomplissement de ses fonctions, ni dans ses recherches personnelles.

C'est de cette époque que date, en effet, la publication d'une méthode précieuse pour fixer le nombre de groupes oxhydryle que renferme un composé alcoolique. Elle consiste dans l'emploi de l'anhydride acétique qui, chauffé avec un composé alcoolique quelconque, le transforme en un dérivé acétique dans lequel tous les atomes d'hydrogène des oxhydryles sont remplacés par autant de radicaux acétylés. La méthode ne s'applique pas seulement à cette détermination ; elle permet d'obtenir des dérivés acétiques qu'il serait difficile d'obtenir autrement. L'emploi en a été fait depuis par un grand nombre de chimistes. L'anhydride acétique offre ce grand avantage que, réagissant vers 140° sur un corps renfer-

mant des oxhydryles, il fournit, à côté de l'éther acétique produit, de l'acide acétique monohydraté qui n'exerce pas, en général, d'action sur les matières organiques mises à l'épreuve et facilite au contraire la réaction, en en dissolvant les produits. Il n'en est pas de même du chlorure d'acétyle qui, d'ailleurs, exige toujours, à cause de sa volatilité, qu'on opère en vase clos.

C'est ainsi que la cellulose est attaquée par l'anhydride acétique vers 165-180° et donne, lorsque la quantité d'anhydride est suffisante (de 7 à 8 p. d'anhydride pour 1 de cellulose), une dissolution complète qui, traitée par l'eau, laisse un abondant précipité floconneux grisâtre; celui-ci lavé, séché, redissous dans l'acide acétique cristallisable, décoloré par le noir animal et précipité par l'eau, donne un produit blanc, amorphe, pulvérulent que les alcalis caustiques saponifient en le dédoublant en cellulose et acétate. C'est une cellulose triacétique ou hexacétique, suivant qu'on rapporte la cellulose à la formule $C^6H^{10}O^5$ ou à une formule double. C'est là le dérivé acétique le plus élevé, avant lequel on peut obtenir des dérivés monoacétique et diacétique; mais ces derniers composés, insolubles dans tous les dissolvants, ne peuvent être purifiés.

L'amidon à 150° donne de même un dérivé triacétique pour la formule $C^6H^{10}O^5$, que les alcalis saponifient en mettant en liberté un amidon soluble bleuissant par l'iode. A une température un peu moins élevée, on obtient un composé isomérique avec le précédent, mais insoluble dans les dissolvants neutres et dans l'acide acétique cristallisable.

Le glycogène se transforme à 155° en un produit de même composition que les précédents, insoluble dans les dissolvants neutres et dans l'acide acétique cristallisable, d'où le glycogène est régénéré par les alcalis.

L'arabine fournit à 180° une pentacétone pour la formule $C^{12}H^{20}O^{10}$; à l'ébullition, l'inuline, une heptacétine pour la même formule; le glucose, un composé triacétique, qui à 140° perd de l'eau et se convertit en glucosane triacétique; avec un excès d'anhydride acétique, on obtient un corps ayant une composition qui répond à celle d'un saccharose octacétique.

Le saccharose se transforme en un dérivé heptacétylé en présence d'un excès d'anhydride.

Le sucre de lait, la mannite, la dulcite, les glucosides naturels, le tannin, les matières colorantes végétales, telles que la brésiline, l'hématine, la rhamnine, etc., ont donné de même des dérivés acétylés.

Avec l'aide des dérivés acétiques du glucose, et en les faisant agir sur le dérivé plombique de la saligénine, Schützenberger a pu réaliser la synthèse des glucosides, entre autres de la salicine ou de composés voisins.

Il est inutile d'insister sur l'importance de ces faits et du service rendu aux chimistes par l'introduction d'un réactif d'un emploi aussi commode et aussi sûr.

En 1868, Duruy, alors ministre de l'Instruction publique, comprit qu'il fallait faire quelque chose pour les sciences expérimentales et en particulier pour la Chimie, à laquelle, outre Rhin, la création de nombreux laboratoires d'enseignement et de recherches avaient donné un essor extraordinaire. Il créa en 1868 à la Sorbonne un laboratoire des Hautes Etudes dont la direction nominale fut confiée à H. Sainte-Claire-Deville, déjà absorbé par celle du laboratoire de l'Ecole normale supérieure d'où sortaient alors tant de travaux importants dus soit au maître, soit à ses élèves. Heureusement pour la nouvelle création, Deville prit comme directeur-adjoint Schützenberger qui consacra tous ses soins et tout son temps à ce laboratoire comme il avait fait pour ceux qui avaient été antérieurement à sa disposition.

Non seulement il en profita pour lui-même, mais il sut donner aux élèves groupés autour de lui une impulsion vivante et fructueuse qui fit du laboratoire des Hautes Etudes un centre important de production scientifique et forma de nombreux et bons chimistes qui ont poursuivi leur carrière avec succès dans la voie scientifique ou dans la voie industrielle.

Il fut secondé dans ses efforts par M. Armand Gautier, qui lui fut adjoint en 1869, sur la demande de H. Sainte-Claire-Deville, comme sous-directeur, et qui devint bientôt pour lui un ami. Leur estime réciproque, les circonstances de la vie et deux carrières pareilles en bien des points ne devaient cesser de les rapprocher.

A peine installé dans la vaste salle de son laboratoire, plus propre à faire un atelier d'usine qu'un endroit voué à des travaux délicats de recherches, à l'ombre de la cheminée monumentale que Deville avait fait ériger au beau milieu, entouré de nombreux élèves, jeunes commençants ou chimistes plus mûrs, il commença avec une ardeur incroyable ses recherches et ses découvertes sur les composés platinocarboniques.

Il reconnut que l'action combinée de l'oxyde de carbone et du chlore sur la mousse de platine, à une température de 250 à 300°, ou de l'oxyde de carbone sur le chlorure de platine, fournit diverses

combinaisons platiniques remarquables par leur volatilité, ce qui les distingue de toutes les combinaisons du platine antérieurement connues.

On peut les envisager comme des combinaisons du protochlorure de platine $PtCl^2$ avec l'oxyde de carbone.

Lorsqu'on dirige un courant d'oxyde de carbone sec mélangé à du chlore sec, dans un tube rempli, partiellement, de mousse de platine et chauffé vers 300° dans la partie qui renferme le platine, on voit celui-ci transporté peu à peu dans les parties froides du tube sous la forme d'une masse jaune, floconneuse, fusible à 135°, et dont la composition répond à la formule $3CO^2PtCl^2$.

Ce dernier composé, chauffé à 200°, dégage de l'oxyde de carbone pur et se transforme, si l'on a soin de balayer l'oxyde de carbone mis en liberté par un courant d'acide carbonique sec, en un liquide rouge orangé qui se prend par refroidissement en une masse cristalline d'un jaune d'or composée de longues aiguilles fondant à 194° et se sublimant vers 250° dans un courant d'acide carbonique sec.

Ce nouveau corps a une composition répondant à la formule $COPtCl^2$ et se dérive simplement du premier par perte d'oxyde de carbone.

Ce même corps $3CO.2PtCl^2$ étant chauffé dans un courant d'oxyde de carbone à une température ne dépassant pas 150°, fixe encore de l'oxyde de carbone et donne un liquide qui se prend par le refroidissement en longues aiguilles incolores, fusibles à 142° et se sublimant aisément dans un courant lent d'oxyde de carbone. La composition de ce corps nouveau correspond à la formule $2CO.PtCl^2$.

Les trois composés sont décomposés instantanément par l'eau en platine pulvérulent, acide chlorhydrique, acide carbonique, ou en un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le trichlorure de phosphore déplace à froid l'oxyde de carbone, qui se dégage avec effervescence; il se forme une combinaison de sous-chlorure de platine et de trichlorure de phosphore sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Le gaz ammoniac sec réagit sur les composés platino-carboniques pour donner les chlorhydrates de bases nouvelles très complexes, suivant les équations :

$$CO.PtCl^2 + 2AzH^3 = CO.Pt.2AzH^2.2HCl,$$
$$2CO.PtCl^2 + 2AzH^3 = 2CO.Pt.2AzH^2.2HCl.$$

Il est facile de voir tout l'intérêt qui s'attache à ces composés,

dans lesquels le platine fonctionne comme quadrivalent et fixe 1 ou 2 groupes bivalents CO, en outre des 2 atomes de chlore ou des 2 groupes AzH^2.

De plus, ces corps, par leur volatilité, permettent d'obtenir le platine à un grand état de pureté et se prêtent aussi à l'étude des phénomènes de dissociation, perdant de l'oxyde de carbone lorsqu'on les chauffe jusqu'à ce que celui-ci ait atteint une tension variable avec la température.

Schützenberger a fait voir, en outre, que le platine se comporte vis-à-vis du trichlorure de phosphore, comme vis-à-vis de l'oxyde de carbone.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement à chaud la mousse de platine. La réaction fournit un liquide rouge-brun, épais, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline, formée de longues aiguilles brunes. La combinaison qui s'est ainsi produite, et dont la composition répond à la formule $PtPhCl^5$, peut être considérée comme résultant de l'union du protochlorure de platine et du protochlorure de phosphore. Celle-ci peut d'ailleurs s'unir directement à une deuxième molécule de protochlorure de phosphore pour donner le composé $2PhCl^3.PtCl^2$, qui cristallise dans un excès de protochlorure de phosphore en beaux et volumineux prismes d'un jaune clair.

Ce dernier composé est identique avec celui qui s'obtient par l'action d'un excès de trichlorure de phosphore sur les chlorures platino-carboniques.

La constitution de ces composés phosphorés est évidemment analogue à celle des composés platino-carboniques.

Le chlorure phosphoplatinique fond vers 170° et se décompose lentement au-dessus de cette température. Si l'on entraine à mesure les vapeurs de trichlorure de phosphore qui se produisent, on finit par obtenir un résidu de protochlorure de platine. Par contre, à température élevée et par un chauffage brusque, on le décompose en perchlorure de phosphore et platine. En même temps, une petite partie du corps se volatilise, mais cette volatilité n'est pas comparable à celle des composés platino-carboniques.

Quant au chlorure diphosphoplatinique, il fond vers 160° et se dissocie un peu au-dessus de cette température en chlorure phosphoplatinique et protochlorure de phosphore. On peut le faire cristalliser par refroidissement dans le chloroforme, le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone, le trichlorure de phosphore.

Ce que ces deux composés phosphoplatiniques présentent de particulièrement intéressant, c'est qu'ils forment les points de dé-

part de deux séries parallèles de combinaisons obtenues en substituant, par voie de double décomposition, des groupes univalents au chlore rattaché au phosphore. Ils se comportent à cet égard comme le trichlorure de phosphore lui-même, le protochlorure de platine restant toujours uni au résidu phosphoré.

C'est ainsi que l'eau attaque rapidement le chlorure phosphoplatinique en le dissolvant avec production d'acide chlorhydrique et d'un acide phosphoplatinique :

$$PhCl^3.PtCl^2 + 3H^2O = Ph(OH)^3.PtCl^2 + 3HCl.$$

L'hydratation doit être effectuée avec ménagement, par exemple en abandonnant le chlorure dans une atmosphère humide, jusqu'à ce qu'il soit tombé en déliquescence. Le produit liquide est ensuite laissé dans une cloche vide d'air, contenant de l'acide sulfurique pour absorber l'eau et de la chaux pour absorber l'acide chlorhydrique. Le liquide finit par se prendre en une masse de cristaux prismatiques jaune orangé, très déliquescents. C'est un acide tribasique dont on a pu préparer les sels triargentique et triplombique. Ce qui le caractérise encore mieux comme acide tribasique, c'est qu'il donne des éthers trialcooliques bien définis. Il suffit pour cela de mettre le chlorure phosphoplatinique en contact avec un excès d'alcool absolu. Il se forme de l'acide chlorhydrique et l'éther de l'acide phosphoplatinique $Ph(OC^2H^5)^3PtCl^2$.

Par évaporation de la solution dans le vide en présence de l'acide sulfurique et de la chaux, on obtient des cristaux jaunes qu'on lave à l'eau, dans laquelle ils sont insolubles et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Les beaux cristaux ainsi obtenus fondent vers 83° et se décomposent vers 180° d'après les équations :

$$Ph(OC^2H^5)^3PtCl^2 = C^2H^5Cl + Ph(OC^2H^5)^2, PtCl,$$
$$Ph(OC^2H^5)^2PtCl = HCl + 2C^2H^4 + PhO^3H + Pt.$$

L'éther phosphoplatinique, en solution alcoolique, réagit sur l'azotate d'argent avec précipitation de chlorure d'argent et formation successive de deux composés, un chloroacétate et un azotate dans lesquels la moitié ou la totalité du chlore rattaché au platine est remplacée par une quantité correspondante du groupe AzO^2.

L'éther éthylphosphoplatinique absorbe facilement des radicaux bivalents tels que l'éthylène et l'oxyde de carbone pour produire des combinaisons appartenant au type du composé platino-carbonique $3CO.2PtCl^2$. L'éthylène est déplacé du premier de ces composés par le protochlorure de phosphore.

Le protochlorure de phosphore se combine, lui aussi, à l'éther

phosphoplatinique et donne un composé que l'eau transforme en un éther acide, en remplaçant les 3 atomes de chlore du protochlorure de phosphore par autant de groupes oxhydryle. L'alcool réagit de même en donnant un éther hexéthyldiphosphoplatinique.

Avec l'ammoniaque, l'éther phosphoplatinique fournit le chlorhydrate d'une diamine $Ph(OC^2H^5)^3Ph(AzH^2)^22HCl$, qui se combine lui-même avec une molécule de tétrachlorure de platine pour former un chloroplatinate.

L'ammoniaque peut encore se combiner au composé précédent et fournir des composés plus complexes dont la composition et les transformations ont aussi occupé Schützenberger, qui a également étudié les réactions analogues que l'éther éthylphosphoplatinique subit en présence de bases telles que la toluidine.

Par l'action du zinc sur l'éther éthylphosphoplatinique soit en présence de l'acide chlorhydrique, soit en l'absence de cet agent, il a obtenu, d'une part, une sorte de radical phosphoplatinique renfermant 2 atomes de phosphore et 6 groupes oxéthyle pour 3 atomes de platine, de l'autre, un composé renfermant à la fois du platine et du zinc et dont la formule correspond à celle du premier avec remplacement d'un atome de platine par un atome de zinc.

A la série phosphoplatinique, à laquelle nous aurions pu ajouter encore divers autres composés tels que les éthers méthyl- et amylphosphoplatiniques et leurs dérivés, qui ont également été préparés, vient s'ajouter la série diphosphoplatinique qui s'engendre de la même façon en partant du chlorure diphosphoplatinique.

On voit quel est le nombre et l'importance de ces composés qui, par leurs transformations multiples, peuvent se comparer à certaines combinaisons organiques, le platine jouant un rôle analogue à celui du carbone.

Mais l'étude de ces nombreuses et intéressantes combinaisons ne suffit pas à l'activité de Schützenberger pendant cette période particulièrement fructueuse. C'est à elle que remonte aussi la découverte d'un nouvel acide oxygéné du soufre, l'acide hydrosulfureux, découverte féconde en applications importantes.

Schoenbein, l'auteur de tant d'observations inattendues, mais restées entre ses mains qualitatives et qui ont exigé, pour être tirées au clair, des savants doués de beaucoup plus de précision que lui, avait remarqué qu'une solution d'acide sulfureux mise en contact avec du zinc se colore en jaune foncé et acquiert rapidement la propriété de décolorer énergiquement une solution de sulfoindigotate de soude (carmin d'indigo) ou de tournesol.

Il est facile de voir que la décoloration du carmin d'indigo ou de la teinture de tournesol est due à une réduction; les liquides décolorés reprennent leur couleur par agitation au contact de l'air. Le zinc et l'acide sulfureux réagissent donc l'un sur l'autre pour donner un corps d'un pouvoir réducteur intense. Ce pouvoir se révèle non seulement par la décoloration des solutions dont il vient d'être question, mais aussi par la précipitation immédiate du cuivre mélangé d'hydrure de cuivre, d'argent, de mercure, lorsqu'on mélange des solutions de sels de cuivre, d'argent et de mercure avec la solution sulfureuse modifiée par l'action du zinc. Lorsqu'on opère avec l'acide sulfureux et le zinc, il est difficile d'isoler le produit actif, à cause de la rapidité avec laquelle il se détruit une fois formé.

On peut néanmoins constater que le pouvoir réducteur de la solution atteint rapidement un maximum, puis décroît lentement. Le maximum est atteint lorsque le pouvoir réducteur, mesuré à l'aide d'une solution de permanganate, est égal à une fois et demi celui de la solution sulfureuse primitive.

On arrive à de meilleurs résultats en remplaçant l'acide sulfureux dissous par une solution concentrée de bisulfite de sodium fraîchement préparé, que l'on met en contact pendant dix ou quinze minutes avec des copeaux de zinc, à l'abri du contact de l'air. Le zinc se dissout en partie avec production de chaleur, mais sans dégagement d'hydrogène. Au bout d'un quart d'heure ou de vingt minutes, l'action est terminée et, si l'on a soin de refroidir le flacon, on voit se déposer des cristaux de sulfite double de zinc et de sodium.

L'eau-mère incolore possède un pouvoir réducteur intense. Versée dans huit ou dix fois son volume d'alcool à 95°, elle donne tout de suite un précipité formé en grande partie de sulfite de sodium et de sulfite double de zinc et de sodium. Le liquide, décanté rapidement de ce premier dépôt et conservé dans un flacon bien bouché, se prend en une masse feutrée composée de longues et fines aiguilles qui constituent le corps réducteur.

Ces cristaux, rapidement égouttés, lavés à l'alcool, exprimés et séchés dans le vide, donnent à l'analyse, pour le soufre et le sodium, des nombres assez voisins de ceux qu'exigerait le bisulfite de sodium, mais ils renferment plus d'hydrogène.

Au contact de l'air, les cristaux s'échauffent beaucoup en absorbant l'oxygène et en se transformant en bisulfite.

Il résulte de là que le produit réducteur est le sel de sodium d'un acide particulier du soufre qui diffère du bisulfite SO^3NaH,

soit par de l'oxygène en moins, soit par une quantité correspondante d'hydrogène en plus, et la relation entre le pouvoir réducteur initial et le produit réducteur final permet de conclure que le sel est SO^2NaH ou SO^3NaH^3.

C'est ce sel que Schützenberger a désigné par le nom d'hydrosulfite de sodium.

L'acide hydrosulfureux libre s'obtient dans l'action du zinc sur l'acide sulfureux, et l'expérience prouve que, d'accord avec la formule admise, le pouvoir réducteur final augmente de moitié sur le pouvoir réducteur initial. Seulement l'acide hydrosulfureux libre est beaucoup moins stable que ses sels.

On peut, d'ailleurs, remplacer le zinc par divers métaux agissant sur l'acide sulfureux, tels que le fer, le nickel, le magnésium.

L'hydrosulfite de sodium peut aussi s'obtenir par électrolyse du bisulfite de sodium dans un vase séparé en deux par une cloison poreuse. Au pôle négatif, il se produit de l'hydrosulfite sans dégagement d'hydrogène.

Les acides minéraux forts et étendus déplacent l'acide hydrosulfureux d'une solution d'hydrosulfite de sodium en la colorant en rouge orangé; l'acide acétique est sans action.

Le pouvoir réducteur intense de l'hydrosulfite de sodium rendait ce sel susceptible d'applications variées et importantes; c'est ce que Schützenberger fit ressortir bientôt de la manière la plus éclatante. Il employa d'abord la solution d'hydrosulfite dans l'analyse des gaz comme réactif absorbant de l'oxygène. Il en tira un parti encore meilleur pour la recherche de très petites quantités d'oxygène libre, dissous ou non. Pour cela, une solution étendue de sulfindigotate de soude, exactement décolorée au moyen d'une solution étendue d'hydrosulfite de sodium rendue alcaline par la précipitation de l'oxyde de zinc au moyen d'un lait de chaux en léger excès et ne renfermant pas le moindre excès d'hydrosulfite, est mis en contact avec le milieu dans lequel il s'agit de rechercher l'oxygène. De jaune qu'elle est primitivement, elle devient immédiatement bleue et la coloration est d'autant plus intense que la proportion d'oxygène libre est plus forte.

Il est facile ainsi de mettre en évidence la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des plantes sous l'action de la lumière. Il suffit d'immerger des plantes vertes d'*Elodea canadensis*, ou de toute autre plante aquatique, dans une solution de carmind'indigo exactement décolorée par l'hydrosulfite étendu. Dans l'obscurité, à l'abri de l'air, le liquide conserve sa couleur

jaune paille ; dès que les parties vertes sont exposées à la lumière solaire, on voit le liquide bleuir fortement.

L'hydrosulfite de sodium peut servir aussi avec avantage pour doser rapidement l'oxygène dissous dans un milieu aqueux. On peut effectuer les déterminations précises en n'opérant que sur 50 ou 100 centimètres cubes de liquide.

Pasteur a appliqué ce procédé, dans son laboratoire, pour ses recherches sur la bière et le recommande spécialement dans son ouvrage sur les maladies de la bière.

Le principe de la méthode consiste à préparer, à l'abri de l'air, un milieu sensible à l'oxygène, en décolorant par l'hydrosulfite en solution très étendue, débarrassée du zinc et rendue alcaline par un lait de chaux, une solution de carmin d'indigo, en ayant soin qu'il n'y ait pas excès d'hydrosulfite.

Dans ce milieu exempt d'oxygène libre, on laisse couler un volume connu de l'eau dans laquelle on veut doser l'oxygène libre. L'oxygène dissous ramène au bleu une quantité de carmin d'indigo proportionnelle à sa masse. On mesure cette quantité en décolorant exactement à nouveau la liqueur bleue avec un volume convenable d'hydrosulfite mesuré avec une burette.

La valeur en oxygène de l'unité de volume de la solution d'hydrosulfite est déterminée, soit en établissant le volume nécessaire pour transformer en oxydule et décolorer un volume connu d'une solution titrée de sulfate de cuivre ammoniacal, soit en répétant le titrage avec une eau dont on connaît la richesse en oxygène.

Toute l'opération se fait dans une atmosphère d'hydrogène et dans un appareil permettant d'empêcher absolument l'accès de l'air.

Les détails de cette méthode ont été étudiés avec le concours de M. Ch. Risler.

Ce procédé peut s'appliquer au dosage de l'oxygène fixé sur l'hémoglobine du sang. Il a servi, entre autres, au Dr Quinquaud, élève de Schützenberger, dans d'importantes recherches qu'il a faites de chimie pathologique.

Lorsqu'on opère dans un milieu rendu acide par un acide faible, tel que l'acide acétique, l'acyde cyanhydrique, l'acide carbonique, l'hydrosulfite décolore le carmin d'indigo au moment précis où le réducteur a absorbé la moitié de l'oxygène dissous. L'autre moitié n'agit plus que très lentement sur de nouvelles proportions d'hydrosulfite. Au contraire, dans un milieu tiède et alcalin, la totalité de l'oxygène entre en jeu pour oxyder l'hydrosulfite.

Dans le cours de ces recherches, Schützenberger avait remarqué

que l'indigotine est transformée en indigo blanc, en présence de chaux éteinte ou d'un alcali, par l'hydrosulfite de sodium plus rapidement que par tout autre agent réducteur. De là l'idée d'appliquer l'hydrosulfite au montage rapide de cuves d'indigo destinées à la teinture en bleu solide.

Pour cela, on chauffe vers 60° de l'indigo broyé à l'eau, avec une quantité suffisante d'hydrosulfite débarrassé de zinc par un excès de lait de chaux. On obtient ainsi, en quelques instants, une dissolution alcaline très concentrée d'indigo blanc qu'il suffit de verser en proportion convenable dans la cuve de teinture pour constituer un bain propre à servir à la teinture de la laine et du coton en bleu solide. Lorsque le bain est affaibli par les trempes successives de la fibre, on le remonte de la même manière, afin de le maintenir au degré voulu.

L'indigo réduit à l'hydrosulfite peut également servir à l'impression sur étoffe de coton à l'aide du rouleau gravé en creux.

Ce sont là deux pertectionnements notables, entrés dans la pratique, de méthodes connues, pour l'élaboration desquels M. F. de La Lande a travaillé très utilement avec Schützenberger.

Cette activité si grande et si féconde fut interrompue en 1870 par les événements de l'année tragique doublement douloureuse pour un Alsacien.

Schützenberger, qui avait quitté Paris au commencement des vacances, y revint dès que la ville fut menacée d'investissement; il avait demandé à son ami Gautier d'en faire autant, et tous deux se mirent eux et leur laboratoire à la disposition de la Défense nationale. Schützenberger, tout en montant la garde aux remparts quand son tour venait, s'occupa particulièrement de la fabrication du salpêtre en faisant lessiver les vieux plâtres et la terre des caves de Paris. En accomplissant son devoir et en cherchant à se rendre utile dans une œuvre patriotique, il luttait contre le découragement et les appréhensions, comme la plupart de ceux qui étaient venus s'enfermer dans la ville assiégée, avec une bonne volonté infinie et un esprit de sacrifice dont il est malheureux qu'on n'ait pas su tirer un meilleur parti.

Quand la paix fut signée et les jours de la Commune, plus douloureux encore que la guerre étrangère, passés, Schützenberger se remit au travail avec son ardeur accoutumée, continuant l'étude de l'emploi de l'hydrosulfite de sodium, découvrant une combinaison cristallisée du brome avec l'éther; c'est alors aussi qu'il analysa les produits de la digestion de la levure de bière avec l'eau, y

signalant des phosphates, une matière gommeuse ayant les caractères de la gomme arabique, la leucosine, la tyrosine, la carnine, la xanthine, la sarcine, de l'alcool et de l'acide carbonique qui indiquent la formation préalable d'un sucre décomposé à mesure.

Ces résultats sont intéressants; plusieurs d'entre eux avaient été d'ailleurs signalés par M. Béchamp. Ce qui leur donne encore plus d'intérêt, c'est qu'ils ont acheminé l'auteur de leur découverte vers l'étude de la décomposition des matières albuminoïdes, l'un de ses travaux les plus importants et celui de tous, jusqu'ici, qui a jeté le plus de lumière sur ce sujet difficile. Le commencement en remonte, en effet, à 1875; mais il fut poursuivi, avec la ténacité qui caractérisait son auteur, pendant bien des années.

En 1876, après la mort de Balard, Schützenberger fut appelé à remplacer son ancien maître dans la chaire de chimie minérale au Collège de France. C'est dans cet établissement qu'il transporta son activité, pourvu d'un laboratoire d'abord assez mal installé, dans les bâtiments principaux, dont il sut plus tard obtenir l'agrandissement de manière à être en mesure d'y recevoir les nombreux élèves qui venaient lui demander de travailler sous sa direction.

Il put ainsi poursuivre ses belles et longues recherches sur les matières albuminoïdes qui exigèrent une somme d'expériences et d'analyses vraiment effrayante et qui l'occupèrent pendant plus de quinze ans.

Il parvint à résoudre l'albumine par l'action de l'eau de baryte à des températures plus ou moins élevées, en ammoniaque, acide carbonique et acide oxalique et en une série de matières cristallisables, qu'il réussit à séparer et dont il put faire l'analyse sans rien laisser de côté, de manière à donner une idée nette, si ce n'est de la constitution même des matières albuminoïdes, dans le sens qu'on attache d'habitude à ce mot, au moins de la nature des différents groupements qui les composent, établissant ainsi, comme il le dit lui-même, « sans le secours d'aucune hypothèse et par la seule interprétation des données de l'expérience, une équation ayant pour premier membre la matière albuminoïde à étudier et, pour second membre, la somme de tous les termes de la réaction ».

Pour cela, il appliqua l'analyse organique élémentaire, non seulement à des composés définis, mais encore à certains mélanges très difficilement séparables, de corps homologues, trouvant ainsi le moyen d'établir le sens général du dédoublement, même alors que des difficultés insurmontables s'opposaient à l'isolement com-

plet des principes immédiats mélangés. L'emploi de la baryte a le grand avantage, tout en réalisant un dédoublement complet, de permettre l'élimination facile du réactif au moyen de l'acide sulfurique.

Quelle que soit la matière albuminoïde à étudier, 100 parties de la matière séchée sont chauffées dans un autoclave avec 300 à 400 parties d'hydrate de baryte cristallisé et 400 ou 500 parties d'eau. La température du bain d'huile qui sert à chauffer l'appareil est maintenue à 200 ou 210° pendant 48 heures au moins. Après le refroidissement, on ne constate aucune pression à l'ouverture du cylindre.

Pour une matière protéique quelconque, on trouve dans le vase, dans lequel s'est effectuée la décomposition, une solution jaune clair tenant en dissolution de l'ammoniaque libre et un dépôt blanc grisâtre formé par un mélange d'hydrate de baryte cristallisé, de carbonate, d'oxalate et d'un peu de sulfate de baryte. On dose successivement l'ammoniaque libre, l'acide carbonique du carbonate de baryte, l'acide oxalique de l'oxalate. La baryte restée en solution est exactement précipitée par l'acide sulfurique et le liquide filtré, évaporé dans le vide à sec. L'eau qui distille contient de l'acide acétique qu'on dose. Le résidu de l'évaporation à sec est pesé et soumis à l'analyse élémentaire, bien que ce soit un mélange complexe.

Grâce à ces données, on peut établir une équation qui fixe le sens de la réaction.

La somme des poids des produits obtenus : acides carbonique, oxalique, acétique, ammoniaque, résidu fixe, est supérieure au poids de la matière mise en expérience. L'excès représente l'eau fixée pendant la décomposition.

On a ainsi l'équation :

$$\text{Matière protéique} + m\,H^2O$$
$$= a\,CO^2 + b\,C^2H^8O^4 + d\,C^2H^4O^2 + e\,AzH^3 + \text{résidu fixe},$$

dont toutes les données sont fournies par l'expérience ; les coefficients m, a, b, d, e varient d'une espèce de matière protéique à l'autre, mais sont constants pour une même substance. Ces coefficients constituent donc une caractéristique de chaque corps, d'autant plus importante qu'ils dépendent uniquement de la structure intime, de la constitution du composé.

Les remarques générales suivantes ressortent immédiatement des expériences :

A chaque molécule d'acide carbonique ou d'acide acétique cor-

respondent 2 molécules d'ammoniaque. Il en est ainsi pour toutes les matières protéiques sur lesquelles ont porté les nombreuses expériences de Schützenberger, sauf pour le gluten, et quel que soit le rapport entre les acides carbonique et oxalique.

Cette loi conduit à faire admettre dans la molécule protéique l'existence des groupements urée $CO(AzH^2)^2$ et oxamide $C^2O^2(AzH^2)^2$ qui se dédoublent par hydratation en acide carbonique et ammoniaque, acide oxalique et ammoniaque.

Le nombre des molécules d'eau fixées dans la réaction se rapproche sensiblement de celui des atomes d'azote contenus dans la substance initiale ; cette relation a été observée pour la grande majorité des substances protéiques. Il est généralement un peu inférieur, jamais supérieur. Il est probable que les deux nombres sont théoriquement égaux et que les légères différences proviennent de l'existence dans certaines molécules protéiques de groupements analogues au biuret dont l'hydratation totale n'exigerait que $2H^2O$ pour 3 atomes d'azote. On peut en conclure que les liens reliant entre eux, dans la molécule initiale, les divers groupements séparés par le fait de l'hydratation appartiennent à l'azote.

Quant au résidu fixe, mélange de divers composés, tous amidés, sa formule brute se rapproche beaucoup de $x(C^nH^{2n}AzO^2)$. La différence entre les résidus fournis par les diverses matières protéiques, ramenée à un même nombre d'atomes d'azote, est celle qui sépare des composés homologues. C'est, du reste, ce que l'on vérifie lorsqu'on fait l'analyse immédiate de ces résidus ; on voit qu'ils sont formés de produits analogues appartenant à diverses séries homologues, mais occupant des positions plus ou moins élevées dans ces séries.

C'est ainsi que le résidu fixe de l'albumine est composé en partie de leucine $C^6H^{13}AzO^2$, de butalanine $C^5H^{11}AzO^2$ et d'acide aminobutyrique $C^4H^9AzO^2$; celui de la gélatine renferme surtout de l'alanine $C^3H^7AzO^2$ et du glycocolle $C^2H^5AzO^2$ et fort peu de leucine et de butalanine.

Ces résultats généraux permettent d'affirmer que les matières protéiques sont toutes construites sur le même modèle, qu'elles ont une constitution analogue et sont formées par l'association, avec perte d'eau, de groupements amidés plus ou moins nombreux. Elles renferment, d'ailleurs, toutes, les groupements urée et oxamide en proportions variables.

Quant au résidu fixe, l'analyse immédiate en a été faite par l'emploi de dissolvants neutres convenablement choisis : eau, alcool à divers degrés de concentration, éther, etc. Par des cris-

tallisations répétées dans ces liquides, on est arrivé, après des essais persévérants et prolongés, à la séparation complète des produits. Ces séparations étaient d'autant plus difficiles que les corps mélangés formés, comme il a été dit plus haut, homologues souvent très voisins, offrent des propriétés physiques et chimiques et des solubilités peu différentes. Or, pour reconnaître la pureté des produits, les points de fusion ne pouvant être employés dans ce cas, contrairement à ce qui arrive le plus souvent, on n'a eu d'autre ressource que l'analyse élémentaire, et il en a fallu, pour arriver au résultat, plusieurs centaines.

A côté des homologues de la leucine, répondant à la formule générale $C^nH^{2n+1}AzO^2$, Schützenberger a isolé des corps qu'il a appelés *leucéines*, dont la formule générale est $C^nH^{2n-1}AzO^2$ et qu'il considère comme des anhydrides d'acides amidés $C^mH^{2m+1}AzO^3$ dont il a d'ailleurs isolé quelques termes. Les leucéines se trouvent dans le mélange en quantités correspondant à celles des leucines, car l'analyse du mélange conduit à la formule brute $C^nH^{2n}Az^2O^4$.

Il y a enfin des corps dont la composition correspond à la formule générale $C^mH^{2m}Az^2O^5$ et qu'il considère aussi comme des anhydrides des oxyacides amidés, formés avec élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'oxyacide.

Sur ces données et sur les quantités des divers produits obtenus, Schützenberger s'appuie, pour construire une formule de la matière protéique étudiée, dans laquelle les divers groupements isolés par voie d'hydratation sont reliés entre eux sous forme d'amides avec perte des éléments de l'eau.

Cette formule et ses analogues rendent parfaitement compte de ce qui se passe au moment de la dislocation de la molécule protéique, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif; mais on ne peut leur attribuer une valeur absolue au point de vue de l'arrangement des divers groupes qui y entrent. Elles sont avant tout des représentations commodes des résultats analytiques. Elles n'en ont pas moins une grande valeur en nous fournissant la première idée nette sur la constitution générale des matières albuminoïdes et sur la manière dont a pu s'opérer leur synthèse dans l'économie végétale ou animale.

Dans ces formules, pour des raisons de simplicité, Schützenberger n'a pas fait entrer les produits de décomposition de l'albumine qu'on ne rencontre qu'à faibles doses, tels que la tyrosine, la tyroleucine ($C^5H^{11}AzO^2$), composé découvert et étudié par lui, ainsi que l'acide glutinique $C^5H^7AzO^3$, et le soufre contenu dans l'albu-

mine. Il serait aisé de tenir compte de tous ces composants, en compliquant suffisamment la formule, tout en lui conservant une structure analogue et en élevant suffisamment le poids moléculaire, ce qui est d'ailleurs nécessaire de toute façon. Quant au soufre, il suffit pour en tenir compte de remplacer un des groupes OH de l'albumine par le groupe SH.

Voilà le résumé succinct de ces belles expériences, vrai monument de la persévérance, de la ténacité de leur auteur, en même temps que de sa sagacité et de son sens chimique. Il faut ajouter qu'il a appliqué également l'action de l'hydrate de baryte à des hydrates de carbone et à d'autres matières analogues, sucre de canne, amidon, gomme, mannite, etc. A 200°, elles sont transformées en acide lactique et en acides-alcools homologues. Comme les corps initiaux ne renferment pas de groupements fonctionnels acides, il y a forcément, dans la réaction, des transpositions moléculaires, accompagnées de dédoublement, qui donnent à celle-ci un caractère tout différent de celle qui se produit avec les matières albuminoïdes. Ce n'est pas d'ailleurs très étonnant; dans un cas, ce sont des liaisons azotées qui sont attaquées, dans l'autre, des liaisons carbonées, ce qui établit entre les deux phénomènes une notable différence et ne permet pas de tirer des dédoublements observés des conclusions aussi nettes et aussi simples que celles fournies par l'hydratation des matières albuminoïdes.

Parmi les recherches sur les hydrates de carbone, il importe de citer un travail relatif à l'action de l'acide cyanhydrique sur le glucose et sur le lévulose. Schützenberger a été le premier à indiquer la fixation d'acide cyanhydrique sur ces deux matières sucrées avec formation consécutive d'acides glucose-carbonique et lévulose-carbonique, et à donner ainsi le moyen de passer d'un sucre aldéhydique ou acétonique, par une réaction régulière, à un acide renfermant un atome de carbone de plus que le sucre. Cette intéressante transformation a été largement employée par M. E. Fischer dans ses belles recherches sur la synthèse des sucres, ce savant chimiste y ayant ajouté le procédé de réduction qui permet de passer d'un pareil acide au sucre correspondant et de s'élever ainsi de proche en proche à des sucres renfermant un nombre quelconque d'atomes de carbone.

Une autre réaction importante, puisqu'elle a trouvé dans ces dernières années une application industrielle, c'est celle qui consiste à préparer l'oxychlorure de carbone par l'action de l'anhydride sulfurique sur le tétrachlorure de carbone; il se produit en même

temps du chlorure de pyrosulfuryle. Ce n'est d'ailleurs pas le seul procédé de préparation du chlorure de carbonyle indiqué par Schützenberger pour obtenir ce corps en l'absence de la lumière solaire; le passage d'un mélange d'oxyde de carbone et de chlore sur la mousse de platine chauffée à 400°, ou d'un mélange d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone avec de la vapeur de tétrachlorure de carbone sur de la ponce chauffée à 400°, et enfin l'action de l'oxyde de zinc à 200° sur le tétrachlorure de carbone en vase clos, lui ont également fourni ce composé devenu si important pour la production de nombreuses matières colorantes et pour la préparation des éthers carboniques des phénols.

Sans pouvoir apprécier ici tous les travaux de notre ami, dont on trouvera d'ailleurs plus loin l'énumération dans la liste qui accompagne cette notice et qui a été dressée par M. Boudouard, nous mentionnerons encore parmi les recherches de chimie organique un travail d'ensemble sur les carbures d'hydrogène contenus dans le pétrole du Caucase. Après avoir enlevé par l'action de l'acide sulfurique de Nordhausen une partie formée de termes appartenant soit à la série aromatique, soit à la série térébénique, on a en main une portion formée presque exclusivement de carbures ayant les propriétés générales des hydrocarbures saturés de la série grasse, mais différant de ceux-ci par leur composition. Ils répondent à la formule C^nH^{2n} et non à la formule C^nH^{2n+2}. Ce sont donc des hydrocarbures cycliques. Schützenberger pour rappeler à la fois les analogies qu'ils ont avec les hydrocarbures paraffiniques et les différences qui les en séparent, les a nommés ***paraffènes***. Ces paraffènes ont été depuis étudiés par M. Markownikoff et par d'autres savants russes qui sont parvenus à préciser leur nature tout en restant dans les données établies par leur prédécesseur.

L'action du sodium à 200° sur le benzène lui a aussi fourni des résultats intéressants. Dans cette réaction, il y a fixation d'hydrogène sur le métal alcalin, ce qui est prouvé par le dégagement de ce gaz qui se produit par l'action de l'eau ou de l'alcool sur la masse brune qui reste dans les tubes après une durée assez longue du chauffage. La quantité d'hydrogène est double de celle que devrait fournir le métal employé.

Le benzène se trouve transformé en diphényle, diphénylbenzène et en carbures plus condensés liquides ou solides. Il y a en outre une poudre brune, insoluble dans tous les dissolvants et qui donne

à l'analyse des nombres conduisant d'une façon constante à la formule $(C^6H^3)^n$.

Avec le potassium, l'action est plus rapide; au bout de 48 heures le contenu du tube est transformé en une masse jaune qui par l'alcool fournit notablement *moins* d'hydrogène que n'en donnerait le métal employé, mais qui avec l'acide chlorhydrique donne précisément la quantité d'hydrogène correspondant au potassium. On trouve, dans le produit, des carbures moins riches et des carbures plus riches en hydrogène que le benzène, notamment un carbure liquide bouillant à 236°, qui, d'après sa composition et sa densité de vapeur, est un tétrahydrure de biphényle. Il est accompagné d'autres produits hydrogénés de la condensation du benzène. Le mélange des hydrocarbures, après traitement à l'acide chlorhydrique renferme le carbone et l'hydrogène dans les mêmes rapports que le benzène.

Ne pouvant pas mentionner ici les nombreux travaux de Schützenberger, qui témoignent cependant tous de son extraordinaire puissance de travail et de l'originalité de ses recherches dans les sens les plus divers, nous citerons seulement les plus saillants et ceux dans lesquels ses expériences le conduisent à formuler des principes nouveaux.

Il en est ainsi de celui dans lequel il décrit un radical platinostannique obtenu de la façon que voici: un alliage de platine (1 partie) et d'étain (4 parties) grenaillé après fusion et traité par l'acide chlorhydrique étendu, pour dissoudre l'excès d'étain, laisse un résidu formé de minces paillettes cristallines ressemblant à du graphite. Ces paillettes ne sont autre chose que le chlorure d'un radical platinostannique. En les épuisant par l'eau ammoniacale, on leur enlève le chlore et on les transforme en un hydrate correspondant du même radical.

En réduisant cet hydrate par un courant d'hydrogène à chaud, on obtient le radical libre Pt^2Sn^3, qui par oxydation directe donne l'oxyde $Pt^2Sn^3O^3$. Ces corps ont des propriétés catalytiques remarquables, analogues à celles de la mousse de platine.

Leur existence offre un intérêt d'un autre ordre. En général les alliages métalliques se comportent, sous l'influence des réactifs dissolvants, comme des mélanges des métaux constituants; ceux-ci donnent chacun pour son compte le composé salin qu'il donnerait s'il était isolé.

La transformation de l'alliage platinostannique en un chlorure, un hydrate, un oxyde, montre que l'union peut persister même

dans les combinaisons obtenues après la dissolution et qu'ici l'alliage est une véritable combinaison dissoute dans l'excès d'un des deux métaux et qui peut être isolée par l'action d'un dissolvant. Elle constitue un véritable radical métallique complexe.

Le platine lui a encore fourni l'occasion d'étudier ce qu'il a appelé la *diffusion sèche*. Il avait remarqué que quand on dirige un courant de cyanogène sur de la mousse de platine chauffée au rouge sombre dans un tube, on voit se dégager de l'azote et se former un carbure de platine noir, infusible, insoluble, dont la composition répond à la formule C^2Pt.

L'acétylène est de même décomposé facilement au rouge sombre par la mousse de platine. Celle-ci foisonne considérablement et forme rapidement un bouchon qui obstrue le tube dans lequel on opère. Ce qui est remarquable c'est que la masse charbonneuse contient du platine partout, mais d'autant moins qu'on s'éloigne davantage de la place initiale de la mousse. Le platine en décomposant l'acétylène en noir de fumée et hydrogène, avec dégagement de chaleur, se déplace de manière à se répandre sans le secours d'un mélange mécanique dans le charbon déposé.

Le fer donne quelque chose de tout à fait analogue, et lorsqu'on fait passer les vapeurs de certains pétroles dans un tube de fer vide, chauffé au rouge sombre, on constate souvent au point de contact de la vapeur avec les parois du métal chaud, la formation rapide d'un bouchon de noir de fumée qui obstrue le tube. Toute la masse du charbon, même celle prise au centre du bouchon, est fortement imprégnée du fer qui a voyagé des parois internes vers le centre.

M. Colson, ancien élève de M. Schützenberger, a étudié avec lui ou sur ses conseils les faits précédents et les lois de la diffusion sèche. Celles-ci, ont reçu un développement remarquable à la suite des travaux de M. Roberts Austen et de M. Osmond, qui ont montré le rôle important que joue la diffusion des solides dans l'étude des métaux et des alliages.

C'est encore, pour une partie avec M. Colson, que Schützenberger a étudié une série de combinaisons carbosiliciées. Il a reconnu que l'azoture de silicium découvert par Wœhler et obtenu en chauffant du silicium dans un creuset brasqué, est en réalité le type d'une série de corps ternaires renfermant du carbone. Mais le carbone y est dissimulé au point que l'oxygène n'agit pas sur lui au rouge. Il faut pour le brûler, l'action du chromate de plomb. Le

dosage des trois éléments, silicium, carbone et azote, conduit à la formule $(Si^2C^2Az)^n$. L'action du cyanogène sur le silicium chauffé au rouge blanc donne un autre moyen de préparer le même composé et corrobore la formule indiquée.

Avec l'acide carbonique, on obtient un corps répondant à la formule $Si^2C^2O^2$, dans lequel le carbone est aussi bien dissimulé que dans le précédent.

Schützenberger a interprété cette passivité du carbone en admettant l'existence d'un radical carbo-silicium, qu'il a réussi depuis à isoler et qui donne aussi des combinaisons avec le soufre.

Il faut ajouter que la combinaison du carbone et du silicium ne se fait pas toujours dans le rapport des poids atomiques, car il existe un composé répondant à la formule $Si^2C^3O^2$.

C'est dans cette série de recherches que Schützenberger et M. Colson ont montré que le silicium n'émet pas de vapeurs au rouge blanc et que sa volatilisation apparente doit être rapportée à l'existence d'un azoture de silicium volatil.

Schützenberger a signalé aussi le fait curieux de l'existence de modifications allotropiques de certains métaux, tels que le cuivre, l'argent et le plomb, modifications obtenues en électrolysant par un courant faible des solutions de sels de ces métaux. Ces modifications sont surtout caractérisées par leur grande oxydabilité; peut-être aurait-on affaire, non à des métaux purs, mais à des hydrures métalliques? Toutefois, il a été constaté que le cuivre allotropique, chauffé à 140° dans un tube scellé en présence de l'eau, se transforme en cuivre ordinaire sans dégagement aucun de gaz.

On lui doit des observations intéressantes sur la détonation de mélanges d'hydrogène et d'oxygène, ce dernier étant en grand excès (9 d'O. pour 1 d'H. env.). Il a reconnu que, dans un eudiomètre très allongé enflammé par la partie supérieure, la combustion ne se propage que lorsque la longueur de la colonne gazeuse est comprise entre deux limites, l'une maxima, l'autre minima. Dans les mélanges d'oxygène avec des hydrocarbures tels que le méthane, l'éthylène, l'acétylène, l'éthane, en général la combustion ne se propage pas lorsque la dose d'oxygène est inférieure à celle qui donnerait volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

L'oxydation de l'éthylène, qui se produit lorsqu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge sombre, un mélange de 1 vol. d'éthylène avec moins d'un vol. d'oxygène fournit des quantités notables d'oxyde de méthylène ou méthanal.

En isolant le carbone de la fonte blanche dans un milieu aqueux par l'action du sulfate de cuivre sur la fonte réduite en poudre et séparant le cuivre déposé de la matière carbonée par l'action du chlorure ferrique, Schützenberger a isolé une matière qui ne renferme pas seulement du carbone, mais en même temps de l'hydrogène et de l'oxygène. L'analyse de ce produit conduit à la formule $C^{11}H^{6}O^{3}$, qui rapprocherait cet hydrate de la série de l'acide graphitique de Brodie.

L'acide azotique pur attaque énergiquement cet hydrate de carbone et le transforme intégralement, avec dégagement de vapeurs nitreuses, en une substance amorphe, colorée en rouge brun, soluble dans l'acide azotique, l'alcool, les alcalis et l'ammoniaque et même l'eau pure. Les sels alcalins neutres la séparent de cette dernière solution.

Ce produit a une composition répondant à la formule $C^{22}H^{17}(AzO^{2})O^{11}$. Il y a donc eu à la fois nitration, oxydation et hydratation.

Il est intéressant de voir se former, dans l'attaque de la fonte blanche par le sulfate de cuivre, un hydrate de carbone analogue jusqu'à un certain point à ceux qui se produisent dans les végétaux par la réduction chlorophyllienne de l'acide carbonique. M. Bourgeois, répétiteur à l'Ecole Polytechnique, a aidé Schützenberger dans ce travail.

Dans ces derniers temps, Schützenberger s'était attaqué au problème difficile et fort intéressant à la fois tant au point de vue pratique qu'à celui de la philosophie de la science, de la séparation des terres rares.

Il n'était pas homme à se laisser arrêter ou conduire aveuglément par les idées ayant généralement cours dans les sciences ; il semble au contraire, tout en marchant avec le progrès, qu'il eût une certaine défiance pour les notions reçues. Il n'y avait aucun inconvénient à cette disposition d'esprit, car il était, ainsi que l'a fait voir le résumé que nous venons de donner de ses travaux, un excellent expérimentateur et, comme tous les chimistes dignes de ce nom, il donnait en tout à l'expérience le dernier mot. Ses interprétations, que parfois on aurait pu regarder comme hasardées, n'étaient qu'un effort pour traduire en une théorie les résultats de ses analyses.

Il fut visiblement porté par ses dernières recherches, sur lesquelles il était loin d'avoir dit le dernier mot et que malheureusement la mort vint soudainement l'empêcher de terminer, à

admettre deux hypothèses entre lesquelles on ne voit pas nettement celle qu'il avait choisie, ce qui rend bien probable que son choix n'était pas fait : celle de la variabilité des poids atomiques des éléments, et celle de l'existence de familles étroites d'éléments ayant très sensiblement les mêmes propriétés, avec des poids atomiques pouvant être notablement différents.

Ce qui est certain, c'est qu'il fit dans ses dernières années un effort considérable, et peut-être excessif, pour arriver à la solution de la question et que ce travail acharné, ainsi que les attaques dont ses publications furent l'objet et la préoccupation qu'elles lui donnèrent ont pu contribuer à abréger sa vie. Lui dont la maigreur vigoureuse et active semblait défier les années et la maladie, il fut atteint subitement alors qu'il se délassait en travaillant dans son jardin et tomba sans perdre connaissance, même un instant, et en conservant la préoccupation d'épargner des inquiétudes aux siens et de les rassurer, alors qu'il se sentait sérieusement atteint. Il demanda qu'on le laissât couché où il était et ce ne fut qu'au bout d'un temps assez long qu'on put le décider à se laisser emporter et mettre au lit. Quand au bout de très peu de jours les symptômes fâcheux qui accompagnent souvent les congestions se furent calmés, sa famille et ses amis furent en droit de croire que son rétablissement serait complet. C'est le sentiment que j'avais lorsque je le vis peu de jours après sa chute, dès qu'il fut en état de me recevoir. Mais lui, il avait senti que l'atteinte était grave : « J'ai été fauché », me dit-il. Et comme je lui parlais de sa prochaine guérison, en insistant seulement sur les précautions et le repos relatif qu'il devait prendre désormais : « Si je ne dois plus pouvoir travailler, j'aime autant mourir tout de suite. » Son vœu ne devait être que trop bien exaucé. Après une convalescence excellente qui lui permit au bout de quelques jours de marcher en s'appuyant simplement sur une canne, on le jugea assez bien pour quitter Paris et s'acheminer, en faisant d'abord un arrêt chez l'un de ses fils, Léon, directeur d'une usine à Mézy-sur-Seine, vers sa petite propriété de Saint-Briac, en Bretagne, où il passait habituellement ses vacances au bord de la mer pêchant, chassant et faisant de la peinture. Mais à Mézy, après quelques journées excellentes, il fut atteint coup sur coup deux fois et fut ainsi soustrait comme il le désirait à cette inactivité qu'il craignait plus que toute autre chose.

Ses obsèques eurent lieu à Paris, au milieu d'un concours considérable d'amis et d'élèves tous profondément émus du coup qui venait de les atteindre si douloureusement. Schützenberger avait exprimé à sa famille le désir, bien d'accord avec sa modestie habi-

tuelle et avec sa répugnance pour tout ce qui pouvait sentir l'apparat, qu'il n'y eût pas de discours sur sa tombe. M. A. Gautier fut seulement prié de dire quelques paroles, au nom de ses amis, en insistant sur les qualités morales de l'homme plus que sur ses travaux et il s'acquitta de sa tâche avec beaucoup de cœur, et une éloquence émue, comme on pouvait l'attendre d'un ami de si longue date.

Il y avait en effet chez Schützenberger, à côté du savant éminent, du travailleur infatigable et passionné, un homme d'une extrême bonté et d'une parfaite modestie. On l'a bien vu dans tout le cours de sa vie ; jamais il n'a rien fait pour se mettre en avant et toute sa carrière s'est faite par un labeur assidu et sans qu'il sortît pour ainsi dire du laboratoire. Il était parfaitement bon et accueillant pour les jeunes et la simplicité de ses habitudes, de même que son ardeur au travail et le sérieux avec lequel il remplissait les tâches qu'il avait acceptées étaient pour eux un exemple et un encouragement des plus précieux.

On peut, pour le montrer, faire appel au souvenir de n'importe lequel de ses nombreux élèves. M. Colson, examinateur de sortie à l'Ecole polytechnique, qui fut l'un d'eux et son collaborateur dans plusieurs travaux importants, a bien voulu fixer pour nous le récit de sa première entrevue avec lui et les impressions qu'elle lui a laissées : « Ce fut à la fin de l'année 1875, que je vins au laboratoire de la Sorbonne ; un élève m'indiqua le directeur, un homme à tournure énergique qui fumait sa pipe en travaillant à une table centrale, au milieu de nombreux élèves ; son long tablier qui avait été vert était criblé de taches d'acides. C'est M. Schützenberger que je désire voir, répétai-je. Mais le voilà en personne, reprit-il, en le désignant d'un geste vif. Habitué à l'air imposant et solennel de M. Fremy, me rappelant son laboratoire rangé, ciré, calme, où le maître isolé vous recevait avec une politesse exquise, mais un peu cérémonieuse, je ne pouvais m'imaginer un chef si peu différent de ses élèves, et tout droit, je me dirigeai vers un monsieur grave, d'aspect bienveillant et correct, qui allait sortir. C'est bien à M. Schützenberger que j'ai l'honneur de parler ? lui demandai-je. Non pas ; le voilà ! et M. de Clermont, à qui je m'adressais, étendit le bras vers la table centrale.

« J'étais décontenancé, car M. Schützenberger avait tout vu..... Il n'y avait plus de place au laboratoire ; j'arrivais trop tard.

« Néanmoins, M. Schützenberger me retint. On m'installa provisoirement à la laverie en attendant que quelques vocations d'ardents débutants eussent subi l'épreuve du feu et des acides.

« Après un stage de quelques années dans l'industrie, je revins une seconde fois au laboratoire de M. Schützenberger, qui était devenu professeur au Collège de France. Cette fois encore, la place manquait! Je n'oublierai jamais avec quelle tranquille simplicité et quel désintéressement plein de grandeur, M. Schützenberger pria son fils Léon, aujourd'hui chimiste distingué, de me céder sa place, ni avec quelle bonté il voulut bien m'associer à ses travaux. »

Des impressions et des sentiments pareils furent emportés par tous ses élèves et cette familiarité indulgente n'eut jamais pour effet de diminuer le respect de ceux-ci pour le maître : ils le sentaient trop au-dessus d'eux par le travail, l'intelligence, la science, le caractère, pour qu'ils fussent tentés de manquer de respect à son égard et d'oublier la distance qui les séparait du maître.

Lorsqu'il fut, au moment de la création, par la Ville de Paris, de l'Ecole municipale de physique et de chimie industrielle, nommé directeur, il apporta, dans cette œuvre qu'il poursuivit avec tant de succès, les mêmes qualités de travail et de bonté; peut-être même pourrait-on reprocher à sa bonté d'avoir été quelquefois trop indulgente. Quoi qu'il en soit, l'établissement a prospéré sous sa direction et il en est sorti déjà un grand nombre de chimistes et quelques physiciens dont beaucoup sont entrés dans la voie de l'industrie pour laquelle ils étaient préparés, et dont quelques-uns se sont tournés du côté de la science et y feront certainement honneur à leur maître. Les uns comme les autres conservent un souvenir respectueux et reconnaissant à celui-ci.

Ils se sont réunis avec les professeurs de l'Ecole, les membres du Conseil, et, avec le concours du Conseil municipal, ils ont réuni la somme nécessaire pour faire exécuter en marbre un buste du regretté directeur afin de l'offrir à l'Ecole comme un témoignage de leur gratitude. Ce buste, fait avec beaucoup de talent, par M. G. Urbain, ancien élève de l'Ecole et aussi bon chimiste que statuaire, reproduit d'une manière frappante, quoique fait après la mort du modèle, les traits de celui-ci et son expression à la fois sérieuse et douce, fine et animée; l'artiste n'avait eu qu'à faire appel à ses souvenirs et à reproduire ce qu'il avait vu cent fois pendant les leçons auxquelles il avait assisté. Sa mémoire et son cœur l'ont bien inspiré, et le beau buste qu'il a fait conservera à l'Ecole de physique et de chimie la vivante image de celui qui avait trouvé le moyen, tout en poursuivant des recherches absorbantes, de lui consacrer une si grande partie de sa vie et de lui donner une impulsion heureuse et féconde.

Il semblait qu'une telle tâche dût suffire et au delà à l'activité d'un homme. Schützenberger y ajouta bien autre chose encore. S'il passait au laboratoire de longues journées, y retournant même souvent après son repas du soir pour y terminer quelque travail qui le préoccupait particulièrement, il veillait encore chez lui une partie de la nuit; c'est ainsi qu'il a pu rédiger les nombreux et importants ouvrages dont on lui doit la publication.

Nous citerons seulement les suivants : Un *Traité de chimie appliqué à la physiologie et à la pathologie animale*, publié en 1863; un *Traité des matières colorantes*, publié sous les auspices de la Société industrielle de Mulhouse, et qui comprend l'histoire chimique des matières colorantes, leurs applications à la teinture et à l'impression des tissus, l'étude des fibres textiles, des épaississants et des mordants (1867). Cet ouvrage important, qui resta longtemps le recueil le plus complet des connaissances acquises sur les matières colorantes, fut le résultat du séjour à Mulhouse de Schützenberger, de son contact perpétuel et de sa collaboration avec les fabricants de cette ville industrielle, ainsi que de ses travaux personnels. Comme cela arrive de tout ouvrage fait avec autant de soin et de compétence, il reste un monument qui fixe l'état de la science et de la pratique au moment de sa publication.

Un *Traité complet de chimie générale*, dont les sept volumes renferment, sous une forme toujours originale, quelquefois inattendue, une abondance extrême de renseignements sur la chimie minérale et sur la chimie organique.

C'est la condensation de l'enseignement de l'auteur dans les diverses chaires qu'il a occupées, de ses longues réflexions, de sa vaste expérience.

Cet ouvrage important a été complété encore après la mort de l'auteur par la publication faite par les soins de M. Boudouard, son préparateur au Collège de France et son collaborateur dévoué, des leçons de Chimie générale professées au Collège de France pendant les dernières années et qui comprennent les généralités de la Chimie et ce qu'on a appelé *la Chimie-physique* (Doin, 1897). On peut y voir toute l'élasticité de l'esprit du savant professeur; il se meut à l'aise sur ce terrain qui n'est pas celui de ses recherches habituelles, comme au milieu de ceux qui se rapprochent davantage de ses travaux de laboratoire; on peut dire que rien de ce qui touche à la Chimie ne lui est resté étranger.

Dans ce labeur étonnant, il ne restait pas de place pour la recherche de la popularité et des récompenses extérieures; aussi bien l'extrême modestie et la réserve naturelle de Schützenberger

l'en éloignaient-elles autant que sa passion pour les entreprises scientifiques les plus ardues et les plus délicates; néanmoins, les honneurs vinrent le chercher les uns après les autres ; il ne s'étonnait pas plus de leur arrivée qu'il ne s'était préoccupé de leur absence.

Chevalier de la Légion d'honneur en 1869, il fut promu officier en 1883.

Membre de la Société chimique dès 1860, il fut à deux reprises, en 1872 et en 1884, son président.

Il remplaça Wurtz à l'Académie de médecine, en 1884.

L'Académie des sciences lui décerna en 1872 le prix Jecker et l'élut membre de la section de chimie en 1888, par un vote presque unanime, en remplacement de Debray.

Il était membre du Conseil d'hygiène depuis 1877.

Il avait été membre du jury de l'Exposition de 1889 et avait reçu une médaille d'or de la Société industrielle du Nord de la France en 1881.

Aucune des distinctions dont il fut l'objet, aucune des récompenses qu'il reçut, souvent recherchées par d'autres avec une ardeur fiévreuse, ne purent rien changer à sa manière de vivre, ni diminuer son ardeur au travail.

Il resta toujours le même jusqu'à la fin, montrant à ses amis et à ses élèves la même bienveillance, la même simplicité de sentiments et de manières. Bien plus, loin de s'enorgueillir de la multiplicité de ses travaux et des beaux résultats qu'ils lui avaient donnés, il éprouve le besoin semble-t-il de se les faire pardonner et dans la notice sur ses titres scientifiques, rédigée en 1888 à l'occasion de sa candidature à l'Académie, il va jusqu'à s'excuser d'avoir touché à tant de sujets variés. Il montre qu'il y a été conduit par les nécessités des situations diverses qu'il a occupées et par la direction des travaux pratiques d'un grand nombre d'élèves. Tout au plus plaide-t-il les circonstances atténuantes, en rappelant que beaucoup de ses travaux ont été des recherches de longue haleine, dont plusieurs se sont étendus sur bien des années.

Telle était son extrême modestie, qualité moins rare qu'on ne croit chez les hommes d'un mérite supérieur qui se jugent eux-mêmes et qui prennent comme terme de comparaison non la foule qui les entoure, mais l'idéal élevé qu'ils se sont fait à eux-mêmes et qu'ils s'efforcent d'atteindre sans jamais y parvenir.

Ils n'en réalisent que mieux un modèle digne d'être offert à l'imitation des jeunes gens qui entrent dans la carrière. Puisse-t-il y en avoir beaucoup de ceux-ci qui marchent sur les traces de

Schützenberger, qui rendent à la science et aux industries chimiques autant de services que lui, et qui conservent comme lui, au milieu des succès comme au milieu des difficultés, la même bienveillance, la même simplicité, la même énergie au travail.

On a pu dire avec raison de l'ami, du savant éminent dont nous déplorons la perte, que, s'il a eu des adversaires et des critiques, il n'a jamais eu d'ennemis. Nul éloge plus grand ne peut être fait de sa loyauté, de sa parfaite bonne foi, en même temps que de son extrême bonté.

RELEVÉ DES TRAVAUX ET PUBLICATIONS

De **Paul SCHUTZENBERGER**

Fait par M. Boudouard, préparateur de la chaire de chimie minérale au Collège de France.

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

De la solubilité de la matière colorante de la garance entre 100 et 250°, t. **43**, p. 167 (en collab. avec M. Plessy).

Recherches sur la cochenille, t. **46**, p. 47.

Sur quelques produits d'oxydation de la morphine sous l'influence de l'acide azoteux, t. **46**, p. 598.

Recherches sur la cinchonine, t. **46**, p. 894.

Sur deux nouveaux dérivés de la quinine et de la cinchonine, t. **46**, p. 1065.

Recherches sur les alcaloïdes de la noix vomique, t. **46**, p. 1234.

Sur un produit de l'action de l'acide azoteux sur la naphtalidame, t. **46**, p. 894 (en collab. avec M. Willm).

Recherches sur la strychnine, t. **47**, p. 79.

Recherches sur la quinine, t. **47**, p. 81.

Sur les dérivés benzoïques de la quinine, de la cinchonine et de la strychnine, t. **47**, p. 233.

Sur les dérivés sulfuriques des alcaloïdes végétaux, t. **47**, p. 235.

Sur la phtalamine, nouvel alcali dérivé de la naphtaline, t. **47**, p. 82 (en collab. avec M. Willm).

Action de l'ammoniaque caustique sur les matières organiques, t. **51**, p. 946.

Sur la matière colorante de la gaude, t. **52**, p. 92 (en collab. avec M. Paraf).

Substitution des corps électro-négatifs (Cl, Br, I, CAz, S, etc.) aux métaux dans les sels oxygénés : production d'une nouvelle classe de sels, t. **52**, p. 135.

Action de l'ammoniaque caustique sur les substances organiques; réclamation de priorité adressée à l'occasion d'une communication de M. P. Thénard, t. **52**, p. 641.

Sur les produits de décomposition du benzoate d'iode sous l'influence de la chaleur, t. **52**, p. 963.

Sur les combinaisons des acides entre eux, t. **53**, p. 538.

Sur un nouveau dérivé de l'acide benzoïque, t. **53**, p. 974 (en collab. avec M. Sengenwald).

Sur l'acétate de cyanogène, t. **54**, p. 154.

Nouvelles recherches sur l'acétate d'iode, t. **54**, p. 1026.

Action du protochlorure d'iode sur quelques substances organiques, t. **54**, p. 197 (en collab. avec M. Sengenwald).

Sur la transformation de l'albumine et de la caséine coagulées en une albumine soluble et coagulable par la chaleur, t. **58**, p. 86.

Sur quelques nouveaux dérivés de l'indigotine, t. **61**, p. 284.

Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, les sucres, la mannite et ses congénères, etc., t. **61**, p. 485.

Sur un moyen rapide et pratique pour préparer le gaz méthyle, ou méthylure de méthyle, t. **61**, p. 487.

Sur un composé nouveau du platine, t. **66**, p. 666.

Sur la cristallisation du soufre, t. **66**, p. 746.

Sur quelques réactions donnant lieu à la formation de l'oxychlorure de carbone, t. **66**, p. 747.

Sur un nouvel acétate de chrome, t. **66**, p. 814.

Nouvelles recherches sur l'action du gaz hypochloreux sec sur un mélange d'iode et d'anhydride acétique, t. **66**, p. 1340.

Nouvelles recherches concernant l'action du gaz hypochloreux sur un mélange d'iode et d'anhydride acétique, t. **67**, p. 47.

Sur les diverses matières colorantes que renferme la graine de Perse, t. **67**, p. 176.

Sur les dérivés acétiques des substances hydrocarbonées, t. **68**, p. 814 (en collab. avec M. Naudin).

Sur un nouvel acide du soufre, t. **69**, p. 196.

Sur la synthèse des glucosides, t. **69**, p. 350.

Action de l'anhydride sulfurique sur le perchlorure de carbone, t. **69**, p. 352.

Sur les combinaisons du protochlorure de platine avec l'oxyde de carbone, t. **70**, p. 1134.

Recherches sur le platine, t. **70**, p. 1287.

Sur les composés phosphoplatiniques, t. **70**, p. 1414.

Sur les composés phosphoplatiniques, t. **71**, p. 69.

Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxygène libre, t. **75**, p. 879 (en collab. avec M, Gérardin).

Sur une combinaison nouvelle de brome et d'éther (éther bromuré), t. **75**, p. 1511.

Action de l'iode sur quelques carbures d'hydrogène de la série aromatique, t. **75**, p. 1767.

Recherches sur le pouvoir oxydant du sang, t. **76**, p. 440 (en collab. avec M. Risler).

Sur l'action de l'oxygène dissous dans l'eau sur les réducteurs, t. **76**, p. 1214 (en collab. avec M. Risler).

Sur la respiration des végétaux aquatiques immergés, t. **77**, p. 272 (en collab. avec M. Quinquaud).

Faits pour arriver à l'histoire de la levure de bière, t. **78**, p. 493.

Réponse à une réclamation de priorité de M. Béchamp, t. **78**, p. 698.

Expériences concernant les combustions au sein de l'organisme animal, t. **78**, p. 971.

Recherches sur les matières albuminoïdes, t. **80**, p. 232.

Sur une fermentation butyrique spéciale, t. **80**, p. 328.

Sur la fermentation butyrique provoquée par les végétaux aquatiques immergés dans l'eau sucrée, t. **80**, p. 497.

Recherches sur le carbone de la fonte blanche, t. **80**, p. 911 (en collab. avec M. Bourgeois).

Sur une fermentation butyrique spéciale, t. **81**, p. 328.

Recherches sur la constitutions des matières albuminoïdes, t. **81**, p. 1108.

Recherches sur la constitution de la fibroïne et de la soie, t. **81**, p. 1191 (en collab. avec M. Bourgeois).

Recherches sur la constitution des matières collagènes, t. **82**, p. 262 (en collab. avec M. Bourgeois).

Sur un nouveau dérivé des matières albuminoïdes, t. **84**, p. 124.

De l'action de l'eau sur les chlorures d'iode, t. **84**, p. 389.

Sur un nouveau dérivé de l'indigotine, t. **85**, p. 147.

Sur la combustion des gaz, t. **86**, p. 598.

Sur la constitution de la laine et de quelques produits similaires, t. **86**, p. 767.

Sur une modification allotropique du cuivre, t. **86**, p. 1265.

Sur l'allotropie métallique, t. **86**, p. 1397.

Recherches sur la levure de bière, t. **88**, p. 287 et 383 (en collab. avec M. Destrem).

Sur la fermentation alcoolique, t. **88**, p. 593 (en collab. avec M. Destrem).

Sur l'azoture de silicium, t. **89**, p. 644.

Sur la composition des pétroles du Caucase, t. **91**, p. 823 (en collab. avec M. Ionine).

Sur l'hydrosulfite de soude, t. **92**, p. 875.

Sur le silicium, t. **92**, p. 1508 (en collab. avec M. Colson).

Sur l'acide hydrosulfureux, t. **93**, p. 151.

Sur le silicium, t. **94**, p. 1710 (en collab. avec M. Colson).

Sur un radical métallique, t. **98**, p. 985.

Recherches sur la combustion respiratoire, t. **98**, p. 1061.
Sur quelques phénomènes d'occlusion, t. **98**, p. 1520.
Nouvelles recherches sur les matières protéiques, t. **101**, p. 1267.
Recherches sur la gélatine, t. **102**, p. 1296.
Recherches sur la synthèse des matières albuminoïdes et protéiques, t. **106**, p. 1407.
Recherches sur quelques phénomènes qui se produisent pendant la condensation des gaz carburés sous l'influence de l'effluve, t. **110**, p. 560.
Sur la condensation de l'oxyde de carbone, t. **110**, p. 681.
Recherches sur la condensation de la vapeur de benzine et de l'acétylène sous l'action de l'effluve, t. **110**, p. 889.
Nouvelles recherches sur l'effluve, t. **111**, p. 14.
Sur un sulfocarbure de platine, t. **111**, p. 391.
Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone, t. **111**, p. 774 (en collab. avec M. Léon Schützenberger).
Essai sur la synthèse des matières protéiques, t. **112**, p. 198.
Sur la volatilité du nickel sous l'influence de l'acide chlorhydrique, t. **113**, p. 177.
Contribution à l'histoire des composés carbosiliciques, t. **114**, p. 1089.
Sur quelques faits touchant l'histoire chimique du nickel, t. **114**, p. 1149.
Recherches sur la constitution chimique des peptones, t. **115**, p. 208 et 764.
Observation sur la volatilisation de la silice, à propos d'une note de M. Moissan, t. **116**, p. 1230.
Recherches sur les métaux de la cérite, t. **120**, p. 663.
Recherches sur les terres de la cérite, t. **120**, p. 692.
Contribution à l'histoire des terres de la cérite, t. **120**, p. 1143.
Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités, t. **122**, p. 697 (en collab. avec M. Boudouard).
Sur les terres du groupe yttrique contenues dans les sables monazités, t. **123**, p. 782 (en collab. avec M. Boudouard).
Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités, t. **124**, p. 481 (en collab. avec M. Boudouard).

Annales de Physique et de Chimie.

Sur la composition de l'acide carminique et sur quelques-uns de ses dérivés, 3e série, t. **54**, p. 52.
Recherches sur les alcaloïdes de la noix vomique, 3e série, t. **54**, p. 65.
Sur quelques réactions donnant lieu à la production de l'oxychlorure de carbone, et sur un nouveau composé volatil du platine, 4e série, t. **15**, p. 100.
Sur les matières colorantes des graines de nerpruns tinctoriaux, 4e série, t. **15**, p. 118.
Sur un nouvel acide du soufre, 4e série, t. **20**, p. 118.

Bulletin de la Société chimique de Paris.

Répertoire de Chimie.

Bulletin (2e série).

Action de l'acide hypochloreux sur l'anhydride acétique en présence d'iode, t. **10**, p. 2.
Action du bioxyde de baryum sur l'anhydride butyrique, t. **10**, p. 82.
Sur la formation de $COCl^2$ et sur un nouveau composé du platine, t. **10**, p. 188.
Nouvel acide du soufre (acide hydrosulfureux), t. **12**, p. 121, 170, 171.
Action de SO^3 sur CCl^4, t. **12**, p. 171, 198.
Synthèse de glucosides, t. **12**, p. 3, 200.
Action de SO^3 sur les chlorures de carbone, t. **13**, p. 482.
Action de $COCl^2$ sur le platine, t. **13**, p. 483.
Combinaison de l'oxyde de carbone avec $PtCl^2$, t. **14**, p. 2, 17, 97.
Combinaisons phosphoplatiniques, t. **14**, p. 178; t. **17**, p. 529.
Isomère de l'anthraquinone, t. **17**, p. 2.
Constitution des combinaisons des aldéhydes avec les bisulfites, t, **17**, p. 531.
Ether bromuré, t. **19**, p. 3, 8.
Action de l'iode sur le toluène, t. **19**, p. 51.
Combinaison du brome avec les alcools, t. **19**, p. 147.
Dosage de l'oxygène, t. **20**, p. 98.
Respiration de la levure; fermentation, t. **21**, p. 2.
Altération spontanée de la levure, t. **21**, p. 194, 204.
Transformation artificielle du sang artériel en sang veineux, t. **21**, p. 386.
Action de la baryte et de l'acide sulfurique sur l'albumine, t. **22**, p. 482.
Action de l'iode sur l'essence de térébenthine, t. **14**, p. 3 (en collab. avec M. de Clermont).
Action de la potasse sur le bromure d'éthylène bromé, t. **13**, p. 439 (en collab. avec M. Fontaine).
Dérivés platiniques de PCl^3, t. **17**, p. 386, 482, 529 (en collab. avec M. Fontaine).
Composés phosphoplatiniques, t. **18**, p. 101, 148 (en collab. avec M. Fontaine).
Dosage de l'oxygène libre, t. **18**, p. 449 (en collab. avec M. Gérardin).
Teinture en indigo, t. **16**, p. 482, (en collab. avec M. F. de Lalande).
Teinture et impression de l'indigo, t. **19**, p. 44; t. **20**, p. 7 (en collab. avec M. F. de Lalande).
Action de l'acétate de chlore sur l'éthylène, t. **4**, p. 438 (en collab. avec M. Lippmann).
Dérivés acétiques des principes hydrocarbonés, t. **12**, p. 107 (en collab. avec M. Naudin).
Dérivés acétiques des sucres, t. **12**, p. 204 (en collab. avec M. Naudin).
Matières colorantes de la gaude, B. II, p. 18; P. III, p. 158; A. III, p. 96 (en collab. avec M. A. Paraff).
Action de l'acétate de chlore sur l'acétylène, t. **13**, p. 183 (en collab. avec M. Prudhomme).

Sur la loi des proportions définies, t. **38**, p. 98; t. **39**, p. 258; t. **40**, p. 513.

Nouvel oxyde de cuivre, t. **40**, p. 514; t. **43**, p. 578.

Discours prononcé aux obsèques de Henninger, t. **42**, p. 547.

Eau oxygénée, t. **43**, p. 195.

Action de la chaleur sur la tyroleucine, t. **43**, p. 258.

Sur le cyanogène, t. **43**, p. 306.

Action de la baryte sur l'albumine, t. **44**, p. 578.

Introduction à l'œuvre de J.-B. Dumas, rédigée par M. Maindron, t. **45**, p. I-X.

Obtention des leucéines artificielles, t. **46**, p. 690.

Sur le carbone de la fonte blanche, t. **23**, p. 387 (en collab. avec M. Bourgeois).

Action de la baryte sur la fibroïne de la soie, t. **25**, p. 1 (en collab. avec M. Bourgeois).

Constitution des matières collagènes, t. **25**, p. 146 (en collab. avec M. Bourgeois).

Huile volatile produite par l'action de la baryte à 150° sur l'albumine, t. **25**, p. 290 (en collab. avec M. Bourgeois).

Recherches sur les chlorures d'iode, t. **26**, p. 529 (en collab. avec M. Bourgeois).

Transport des métaux carburables, t. **34**, p. 673 (en collab. avec M. Colson).

Modifications éprouvées par la levure de bière pendant la fermentation du sucre, t. **31**, p. 289 (en collab. avec M. Destrem).

Pétroles du Caucase, t. **34**, p. 673 (en collab. avec M. Ionine).

Bulletin (3e série).

Sur un sulfocarbure de platine, t. **5**, p. 672.

Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone, t. **5**, p. 669 (en collab. avec M. Léon Schützenberger).

Sur la volatilité du nickel sous l'influence de l'acide chlorhydrique, t. **7**, p. 145.

Sur les composés carbosiliciques, t. 7, p. 460.

Contribution à l'histoire chimique du nickel, t. **7**, p. 631.

Sur la constitution chimique des peptones, t. 7, p. 749.

Recherches sur la constitution chimique de la peptone, t. **9**, p. 189.

Recherches sur les terres de la cérite, t. **13**, p. 649, 934.

Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités, t. **15**, p. 1132 (en collab. avec M. Boudouard).

Sur les terres rares contenues dans les sables monazités, t. **17**, p. 158, 468 (en collab. avec M. Boudouard).

Recherches sur les terres rares contenues dans les sables monazités, t. **19**, p. 227, 236 (en collab. avec M. Boudouard).

Dictionnaire de chimie pure et appliquée.

Articles : Alizarine, Ammoniaque, Arsines, Bile, Bois, Brome, Carminique (acide), Caséine, Castoreum, Cellulose, Céruse, Chlore, Chlorophylle, Encre, Farine, Fermentation, Fibrine, Fibroïne, Garance, Gastrique (suc), Glucose, Glycogène, Hémoglobine, Houille, Hydrindine, Indigo, Indol, Isatine, Muréxide, Myronique (acide), Orseille, Outremer, Panification, Purpurine, Quercitrin, Rubianne, Teinture, et plusieurs autres.

Agenda du chimiste.

1884. Recherches expérimentales sur la loi des proportions définies.
1890. Chevreul (Eugène-Michel).
1892. Combinaisons métalliques de l'oxyde de carbone.

Bulletin de la Société d'encouragement.

Fabrication mécanique des filtres en papier Laurent, novembre 1877, p. 629.
Sur les différents états moléculaires des métaux, octobre 1878, p. 539.
Sur les limites de combustibilité des gaz, septembre 1878, p. 480.
Sur le moyen proposé par M. Maistrasse, pour déceler l'impureté de l'étain des étamages, mai 1881, p. 251.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.

Sur la garance, t. **27**, p. 5.
Sur la solubilité de la matière colorante de la garance dans l'eau, à des températures comprises entre 100 et 250°, t. **27**, p. 395 (en collab. avec M. Mathieu Plessy).
Sur l'acide carminique et la cochenille ammoniacale, t. **28**, p. 360.
Sur l'action de l'ammoniaque sur les matières colorantes, t. **31**, p. 503 (en collab. avec M. Paraf).
Sur les matières colorantes contenues dans la garance d'Alsace, t. **34**, p. 70 (en collab. avec M. Schiffert).
Sur la catéchine, t. **34**, p. 310 (en collab. avec M. Rack).
Sur l'histoire des couleurs d'aniline, t. **35**, p. 145.
De l'outremer naturel et artificiel, t. **35**, p. 97.
Sur les produits de réduction de l'isatine, t. **35**, p. 323.
Sur la matière colorante de la graine de Perse, t. **35**, p. 455 (en collab. avec M. Bersèche).

Revue scientifique.

Sur les matières albuminoïdes, 2e semestre 1866, p. 97.

Revue de Physique et de Chimie et de leurs applications industrielles.

Eléments ou corps simples, 1re année, p. 3 et 161.

Les actualités chimiques.

Sur les critiques formulées par M. Hinrichs sur les déterminations des poids atomiques de Stas, conférence faite au laboratoire de M. Friedel (t. **1**, n° 1, 1896).

Leçons professées devant la Société chimique de Paris.

1° Sur les matières colorantes (22 mars 1867).
2° Sur le rôle de l'acide hypochloreux en chimie organique et sur une nouvelle classe d'anhydrides (14 avril 1868).
3° Constitution des matières protéiques (1er juin 1886).

OUVRAGES PUBLIÉS.

I. *Traité de chimie appliquée à la physiologie et à la pathologie animale.* Un volume in-8° de 500 pages. Paris, 1863; V. Masson et fils, éditeurs.

II. *Traité des matières colorantes*, publié sous les auspices de la Société industrielle de Mulhouse, comprenant l'histoire chimique des matières colorantes, leurs applications à la teinture et à l'impression des tissus, l'étude des fibres textiles, des épaississants et des mordants. Deux volumes in-8° de 550 et 600 pages. Paris, 1867; V. Masson et fils, éditeurs.

III. *Les fermentations.* Un volume in-8° de 278 pages, publié dans la bibliothèque internationale de la librairie Germer-Baillière. Paris, 1875.

IV. *Eléments de chimie pour la classe de philosophie.* Un volume petit in-8° de 342 pages. Paris, 1881; librairie Hachette et Cie.

V. *Traité complet de chimie générale.* Ouvrage en sept forts volumes grand in-8° de 600 à 700 pages. Paris, librairie Hachette et Cie.

VI. *Leçons de chimie générale*, professées au Collège de France, publiées par les soins de M. Boudouard, préparateur de la chaire de chimie minérale du Collège de France. Un volume grand in-8° de 586 pages. Paris, 1898; O. Doin, éditeur.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 MAI 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. ESMÉNARD (Emile), pharmacien, 73, rue Oberkampf ;
M. BERTHE, pharmacien, 36, Grande-Rue, à Créteil.

Sont nommés membres non résidents :

M. SANTONI, pharmacien de 1re classe, à Ajaccio (Corse) ;
M. PINARD, pharmacien, 22, rue de l'Arsenal, à Angoulême ;
M. MEYER (Raymond-Camille), ingénieur des arts et manufactures, 9, rue Braconnot, à Nancy ;
M. COLLIN (Henri-Victor-Albert), 6, rue de la Rivière, à Malzéville (par Nancy) ;
M. TÉTRY (Léon-Alexandre), 1, place de la Carrière, à Nancy.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. URBAIN (Edouard), 16, rue du Champ-de-Mars, présenté par MM. FRIEDEL et URBAIN ;
M. ROSENBERG (Martin-A.), 18, rue du Chemin-de-Fer, à Arcueil, présenté par MM. FRIEDEL et DEBIERNE.

La Société a reçu :

Les *Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux ;*
La *Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie ;*
La *Revue de Physique et de Chimie ;*
Les *Actualités chimiques ;*
Le *Bulletin de la Presse ;*
The Journal of physical chemistry.

M. Ad. Carnot fait hommage à la Société chimique du premier volume du *Traité d'analyse des substances minérales* qu'il vient de publier.

M. Friedel présente un opuscule de M. A. Bernard, intitulé : *Acidimétrie des moûts, vins et vinaigres par la méthode volumétrique gazeuse.*

M. le Président lit une lettre de M. Carnot, président de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, l'informant qu'il a été créé deux prix de 500 francs chacun pour des recherches scientifiques de chimie dont les résultats seront jugés de nature à être utiles à l'industrie. Il n'est point nécessaire que les résultats industriels soient acquis pour pouvoir poser sa candidature.

M. Dulaurier a envoyé une note intitulée : *Recherches toutes nouvelles sur la navigation aérienne sans ballons.*

M. Urbain, appliquant au didyme la méthode de fractionnement des éthylsulfates qui lui avait donné de bons résultats, a constaté qu'avec des mélanges riches en praséodyme et lanthane, le néodyme s'accumulait dans les têtes et le lanthane dans les queues. Les portions intermédiaires renferment du praséodyme sensiblement exempt de néodyme. Par la même méthode, dans une source de néodyme, l'auteur n'a pas pu éliminer le praséodyme.

MM. Cathelineau et Hausser indiquent une méthode de séparation de l'huile de cade basée sur l'emploi d'une solution sodique à 5 0/0. Ils obtiennent ainsi 2 classes de corps qu'ils peuvent subdiviser soit par distillation fractionnée, soit par épuisement avec des solvants appropriés.

M. V. Thomas communique le résultat de ses recherches sur les sels mixtes halogénés du plomb. Il confirme entre autres l'existence du chloroiodure PbICl, et indique le mode de préparation de quelques autres chlorobromures PbBrCl et $3PbCl^2.PbBr^2$; l'étude des bromoiodures n'est pas encore achevée, cependant l'auteur a pu préparer un bromoiodure qui correspond vraisemblablement à la formule $3PbBr^2.PbI^2$.

M. V. Thomas présente à la Société un hydrate de chlorure ferreux $FeCl^2.2H^2O$, déjà signalé, entre autres par M. Sabatier, mais obtenu par l'action du chlorure ferreux anhydre sur l'éther à 65-66°. L'auteur a du reste eu maintes fois l'occasion de constater la facile formation des hydrates des sels haloïdes hygrométriques

par déshydratation de composés tels que : éther, alcool, chloroforme, etc.

Quant au chlorure ferreux hydraté à $2H^2O$, il paraît résulter aussi de la première transformation du chlorure anhydre au contact de l'air; il est absolument blanc lorsqu'il est pur, mais se colore assez rapidement en vert pour donner l'hydrate à $4H^2O$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 113.—Sur les limites d'inflammabilité des mélanges gazeux; par MM. H. LE CHATELIER et O. BOUDOUARD.

Parmi les gaz combustibles, l'oxyde de carbone occupe une place à part. La limite élevée d'inflammation, la lenteur de propagation de sa flamme, le rôle de la vapeur d'eau dans sa combustion, indiquent une résistance à l'oxydation que sa chaleur élevée de combustion n'aurait pas fait prévoir. Il se comporte un peu parmi les gaz comme l'aluminium parmi les métaux. Nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant de déterminer un peu plus complètement qu'on ne l'avait fait jusqu'ici ses conditions d'inflammation.

L'oxyde de carbone a été préparé en décomposant le formiate de soude par l'acide sulfurique; recueilli dans un petit gazomètre à eau, il renfermait au moment de l'emploi 7 0/0 d'air.

Limites normales d'inflammabilité. — Ces limites ont été déterminées dans des conditions définies antérieurement par l'un de nous comme les plus favorables pour ces sortes de mesures, c'est-à-dire dans une éprouvette de 40 mm. de diamètre et 250 cm. de longueur, avec allumage par l'ouverture tenue en l'air, au moyen d'une flamme de 1 cm.

Limite inférieure.		*Limite supérieure.*	
17,0	non combustible.	78,0	non combustible.
17,2	combustible.	80,0	à moitié combustible.
		82,0	combustible.

Gaz impur	17,1	80,0
CO pur	15,9	74,5

Le nombre 15,9 est pratiquement identique à 16, trouvé anté-

rieurement avec un gaz plus pur, ne renfermant que 3 0/0 d'impuretés. Il est notablement supérieur au nombre 14,2 trouvé par M. Roszkowski (1), en employant un récipient de capacité beaucoup trop petite pour la force des étincelles employées à l'allumage.

Dans les tableaux numériques suivants, la composition des mélanges sera définie par la proportion d'oxyde de carbone pur qu'ils renferment.

Influence du diamètre des tubes. — Le diamètre de 40 mm. employé dans les expériences précédentes est assez grand pour que le refroidissement des parois n'ait plus d'influence sur la limite d'inflammabilité. Il n'en est plus de même pour les diamètres plus faibles; dans un tube de 2 mm. de diamètre, aucun mélange d'air et d'oxyde de carbone ne serait combustible. Voici les résultats numériques :

Proportion de CO..........		16,1	17,0	19,1	28,5-38,0	47,5	57,0	61,7	66,5	71,3
Diamètre des tubes en millim.......	*non*......	13,0	6,6	4,8	2,3	2,3	2,3	4,8	9,8	11,0
	oui......	13,8	7,5	6,6	3,6	2,3	3,6	6,6	0,8	11,0

Les indications *oui* et *non* indiquent si le mélange brûle ou ne brûle pas dans le tube du diamètre correspondant. Quand le même diamètre est porté dans la ligne de oui et dans celle de non, cela veut dire que la flamme pénètre d'une certaine longueur, une dizaine de centimètres environ, sur une longueur totale de 15 centimètres, avant de s'éteindre.

Influence de la pression. — Le professeur Dixon a signalé le fait que certains mélanges de CO, H et O, combustibles sous la pression atmosphérique, cessent de l'être sous des pressions réduites. Les expériences suivantes confirment ce fait et montrent qu'aucun des mélanges d'oxyde de carbone et d'air n'est combustible aux pressions inférieures à 80 mm. de mercure.

Proportion de CO.................		16,4	18,6	27,9	46,5
Pression en millimètres de Hg...............	*non*......	411	112	79	79
	oui......	454	144	89	94

Une expérience faite parallèlement sur la combustion du mélange d'air et de gaz d'éclairage à 15 0/0 (le plus combustible de tous), montre qu'il est encore inflammable sous la pression de 64 mm.

Pour étudier l'influence de la pression, nous nous sommes

(1) *Zeit. phys. Ch.*, t. 7, p. 485; 1891.

servis de l'appareil suivant. Une capacité close en verre qui sert de *brûleur* communique par sa partie inférieure avec un flacon plein de mercure, dont le déplacement sera utilisé pour introduire les mélanges gazeux, d'une part, et pour produire les pressions réduites, d'autre part. Le brûleur est fermé à sa partie supérieure par un bouchon mastiqué à la cire Golaz, dans lequel pénètrent le robinet indispensable à l'introduction des gaz et deux fils en platine entre lesquels jaillit l'étincelle d'induction.

Pour faire une expérience, on remplit le brûleur avec du mercure, puis on fait arriver un certain volume du mélange gazeux. On ferme le robinet, et on produit alors une dépression. On fait jaillir l'étincelle, et si le mélange est combustible, on voit la flamme se propager tout le long du brûleur.

Nous avons cherché si le procédé employé pour l'allumage avait une influence sur la combustion des mélanges gazeux, et nous avons comparé les résultats obtenus en utilisant soit l'étincelle électrique, soit la flamme du fulmicoton. Deux expériences ont été faites parallèlement sur un mélange tenant 46,5 0/0 de CO, et sous une pression réduite de 76 mm. Dans aucun cas, il n'y a eu combustion : le volume de la flamme semble donc n'avoir aucune influence.

Influence de la température. — Au fur et à mesure que la température s'élève, il semble évident, *à priori*, que la proportion de gaz nécessaire pour réaliser un mélange combustible doit aller en diminuant. Les expériences de M. Roszkowski, poussées il est vrai seulement jusqu'à 300°, conduisent à une conclusion contraire en ce qui concerne l'oxyde de carbone. Il aurait fallu à 300° une proportion de 20 0/0 de CO, c'est-à-dire une quantité bien plus considérable qu'à la température ordinaire.

Ces expériences semblent renfermer une cause d'erreur importante. Si l'on maintient trop longtemps le mélange à une température élevée, les phénomènes de combustion lente en modifient la composition, et, au moment de l'inflammation, la proportion du gaz combustible se trouve considérablement réduite. Dans nos expériences, le mélange gazeux n'est allumé que quelques secondes après son introduction dans le récipient préalablement chauffé. L'équilibre de température s'établit presque instantanément entre le mélange gazeux et la paroi solide qui l'enveloppe

Proportion de CO..........		7,4	9,3	14,2
Température	*non*........	550	450	400
	oui.........	600	490	400

Mélanges d'oxyde de carbone et d'acétylène.

D'après les recherches antérieures de l'un de nous, la limite d'inflammabilité des mélanges combustibles renfermant à la fois du méthane et du gaz d'éclairage, correspondait à des proportions n et n' de chacun de ces gaz reliées entre elles par la formule

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1,$$

dans laquelle N et N′ sont les limites d'inflammabilité individuelles de chacun des gaz. Il y avait lieu de vérifier si cette relation est encore vraie pour des gaz ayant des compositions chimiques et des limites d'inflammabilité plus différentes. Elle est rigoureusement exacte pour les mélanges de CO et C^2H^2.

Inflammabilité.	Non.	Oui.	Limite.
C^2H^2	1,45	1,45	1,45
CO	7,35	7,95	7,65

Ce qui donne en partant des limites 2,8 pour C^2H^2 et 15,9 pour CO :

$$\frac{1,45}{2,8} + \frac{7,65}{15,9} = 0,52 + 0,481 = 1,001.$$

Mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Le rôle de la vapeur d'eau dans la combustion de l'oxyde de carbone permettait de supposer que l'hydrogène qui est un des produits de la réaction mutuelle de H^2O sur CO pourrait, en s'opposant par sa présence à l'accomplissement de la réaction en question, se comporter d'une façon particulière dans son mélange avec l'oxyde de carbone.

Les résultats suivants ont été obtenus pour les limites d'inflammabilité des mélanges de ces deux gaz :

CO	15,9	12,0	7,75	4,3	0
H^2	0	2,7	5,50	7,6	10,0
$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'}$	1	1,025	1,04	1,02	1

Mélanges d'air et de vapeurs.

Le dispositif expérimental que nous avons employé pour ces recherches diffère suivant que les liquides sont plus ou moins volatils :

1° *Liquides assez volatils pour qu'à la température ordinaire la tension maxima soit supérieure à la limite d'inflammation.* — Nous nous servons d'un bocal de deux litres fermé par un bouchon percé de deux ouvertures : dans l'une d'elles, est fixé un tube de

verre très court de 20 mm. de diamètre; ce tube est destiné à introduire le liquide, puis à la fin de l'expérience la flamme devant produire l'inflammation; — dans l'autre, beaucoup plus étroite, glisse à frottement doux un agitateur; la tige porte un disque de papier à filtre qui reçoit le liquide et sert au brassage du mélange et à l'évaporation du liquide introduit.

2° *Liquides peu volatils.* — Nous employons une fiole de 500 cc. pouvant être chauffée au bain-marie, dans laquelle on met un excès du liquide devant produire la vapeur. L'agitation se fait à l'aide d'un thermomètre qui donne en même temps la température.

En appelant : *t*, la température; *f*, la tension de vapeur (donnée par les tables); *p*, le poids en grammes de vapeur par litre; V, le volume de vapeur pour 100; O, la quantité pour 100 d'oxygène nécessaire à la combustion; *q*, la chaleur de combustion d'un volume moléculaire du mélange, soit 23^{lit},5 à 15°, nous avons obtenu les résultats suivants (1) :

	t.	*f*.	*p*.	V.	O.	*q*.
						c
Sulfure de carbone.....	»	»	**0,063**	0,0164	0,009	4,9
Hydrogène............	»	»	»	**0,10**	0,05	6,9
Acétylène.............	»	»	»	**0,028**	0,07	8,9
Gaz d'éclairage........	»	»	»	**0,081**	0,09	10,0
Oxyde de carbone......	»	»	»	**0,16**	0,08	11,0
Benzine...............	»	»	**0,0443**	0,0148	0,110	11,6
Toluène...............	»	»	**0,0495**	0,0126	0,114	11,8
Naphtaline............	**69°0**	»	»	»	»	»
Méthane...............	»	»	»	**0,06**	0,12	12,9
Pentane...............	»	»	**0,034**	0,011	0,09	9,5
Hexane...............	»	»	**0,048**	0,0132	0,127	13,1
Heptane..............	»	»	**0,047**	0,0112	0,123	12,9
Octane...............	»	»	**0,049**	0,0100	0,126	13,1
Nonane...............	**12,0**	»	0,045	0,0083	0,116	12,1
Amylène..............	»	»	**0,0465**	0,0158	0,119	12,8
Térébenthène.........	**30,5**	7^{mm}	0,042	0,0073	0,102	10,9
Acétone..............	»	»	**0,0733**	0,0290	0,116	12,7
Éther (oxyde d'éthyle)..	»	»	**0,0803**	0,0193	0,117	12,5
Acétate d'éthyle.......	»	»	**0,087**	0,0232	0,117	12,3
Azotate d'éthyle.......	»	»	**0,145**	0,0380	0,028	12,2
Alcool éthylique.......	**13,5**	29,0	0,060	0,0307	0,092	10,3
— propylique......	**25,0**	20,0	0,065	0,0255	0,115	12,5
— isopropylique...	**17,0**	»	0,068	0,0265	0,120	12,7
— isobutylique.....	**27,5**	»	0,053	0,0168	0,101	10,8
— amylique.......	**38,0**	»	0,045	0,0119	0,090	9,5
— allylique.......	**25,0**	»	0,075	0,0308	0,120	13,4
Acide acétique........	**36,0**	36,0	0,103	0,0406	0,081	8,9

(1) Les chiffres gras sont les nombres obtenus expérimentalement.

Si l'on compare les quantités de chaleur dégagées pendant la combustion, on voit qu'on obtient sensiblement les mêmes nombres; il n'y a exception que pour CS^2 et C^2H^2, qui tous deux sont formés avec absorption de chaleur.

N° 114. — Sur les sels mixtes halogénés du plomb (I) ; par M. V. THOMAS.

Si l'histoire des sels halogénés du plomb nous est aujourd'hui bien connue, il n'en est pas de même, malgré le nombre des chimistes qui en ont abordé l'étude, de l'histoire des sels mixtes, combinaisons de chlorure et d'iodure, de chlorure et de bromure, de bromure et d'iodure.

C'est cette étude que j'ai entreprise.

Chloroiodures de plomb. — Les chloroiodures de plomb sont susceptibles de se former :

1° Par dissolution d'un iodure dans l'acide chlorhydrique ;

2° Par mélange d'un iodure alcalin avec le chlorure de plomb;

3° Par dissolution de l'iodure de plomb dans un chlorure alcalin;

4° Par ébullition d'une solution de chlorure de plomb avec de l'iodure de plomb.

Ces méthodes ont été successivement appliquées, avec plus ou moins de succès, par Labouré, Dietzel, Poggiale, Engelhardt, Mlle Field, enfin par Herty.

Labouré (1), en traitant de l'iodure de plomb par l'acide chlorhydrique bouillant, avait obtenu une solution rouge qui, par refroidissement, abandonnait des cristaux prismatiques. Mais l'auteur n'ayant pas soumis ces cristaux à l'analyse, l'expérience fut reprise peu après par Dietzel (2). Ce chimiste lui attribue la formule PbICl.

En 1845, Poggiale (3), dans les *Comptes rendus*, décrit plusieurs sels haloïdes doubles, et, en particulier, un chloroiodure de plomb qu'il obtenait en traitant une dissolution de chlorure de plomb par l'iodure de sodium, ou bien en dissolvant de l'iodure de plomb dans le chlorure d'ammonium. Poggiale lui attribua la formule $PbI^2.2PbCl^2$. Il est regrettable que le mémoire original ne mentionne pas les proportions relatives des sels mis en présence, nécessaires pour obtenir ce composé.

(1) Labouré, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 3e série, t. 4, p. 328.

(2) Dietzel, *Dingl. polyt. Journ.*, t. 190, p. 41; *Dict. de Würtz*, art. Plomb.

(3) Poggiale, *Comptes rendus*, t. 20, p. 1180.

Engelhardt (1), dans un long mémoire sur l'action exercée par les chlorures métalliques sur l'iodure de plomb, a repris la question. Il étudie d'abord l'action de l'iodure de plomb sur le chlorure. D'après cet auteur, en faisant bouillir avec de l'eau une certaine quantité d'iodure de plomb avec du chlorure de plomb en excès, l'iodure se transforme rapidement en une poudre jaune. La liqueur abandonnée ensuite au refroidissement laisse déposer des cristaux blancs en forme d'aiguilles qui ne sont autres que du chlorure. Quant à la poudre jaune, en la faisant bouillir à nouveau avec de l'eau qui la dissout en partie, on obtient une liqueur qui, par refroidissement, abandonne des cristaux très nets, colorés en jaune, affectant la forme d'aiguilles. Le résidu, traité à nouveau par l'eau, donne naissance à un autre résidu et à une solution déposant dans des circonstances appropriées, de petits cristaux analogues à ceux mentionnés précédemment, mais de couleur plus foncée.

Si, au lieu de traiter un mélange d'iodure et de chlorure de plomb par l'eau, on mélange les solutions chaudes de ces deux sels, on arrive aux mêmes conclusions que précédemment, à savoir que :

1° La teneur du premier composé en plomb est de 68,93 0/0;

2° La teneur en plomb diminue au fur et à mesure que le nombre des traitements par l'eau augmente. Les cristaux isolés en second renferment seulement 59,35 0/0 de plomb.

Engelhardt a varié légèrement les conditions de ces expériences. Au lieu de traiter successivement les différents résidus jaunes par l'eau à l'ébullition, dans une deuxième série de recherches, l'auteur reprend ses résidus par la liqueur filtrée correspondante, débarrassée par refroidissement des cristaux jaunes qu'elle est susceptible de donner. Dans ces conditions, les dosages de plomb lui ont donné des nombres intermédiaires entre ceux déjà cités (environ 63,5 0/0).

Pour obtenir de semblables résultats, il faut opérer, non seulement en présence d'un excès de chlorure de plomb, mais avec des solutions saturées de ce sel.

Lorsque l'iodure est en excès, on obtient des composés dont la teneur en plomb est comprise entre les valeurs limites :

$$Pb = 56.09 \qquad \text{et} \qquad Pb = 74.5.$$

La teneur en plomb est d'autant plus faible que la quantité de chlorure employée est plus petite.

(1) ENGELHARDT, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 67, p. 293; 1856.

Engelhardt considère vraisemblablement ces composés comme des mélanges en proportions variables, puisqu'il propose de les comprendre tous dans la formule générale :

$$PbJ_xCl_y,$$

formule dans laquelle

$$x + y = 2$$

avec

$$x < 1,$$
$$y > 1.$$

Plutôt que d'élucider la question, les travaux du chimiste allemand paraissent, au contraire, mieux faits pour la laisser plus indécise, plus embrouillée qu'elle ne l'était avant ses recherches (1).

M[lle] Field (2) a de nouveau étudié les sels mixtes de plomb. L'auteur a montré qu'en chauffant ensemble

I.	PbI^2	1gr
	AmCl..................................	6
	H^2O..................................	50

on obtenait un chloroiodure bien cristallisé. Par ébullition du mélange, il se forme une poudre jaunâtre consistant principalement en chlorure et oxychlorure avec des traces d'iodure. En filtrant la solution et abandonnant au refroidissement, il se dépose bientôt de petits cristaux verts. La liqueur filtrée contient du chlorure de plomb et de potassium, mais pas d'iodure. Si ces proportions ne sont pas exactement observées, on obtient des mélanges de chlorure et d'iodure.

L'auteur attribue aux cristaux verts, séchés à 100°, la formule $PbICl + 1/2H^2O$.

En variant les proportions des sels mis en présence, M[lle] Field a pu obtenir d'autres composés. En faisant bouillir, par exemple :

II.	KI..................................	1gr
	$PbCl^2$..................................	5
	H^2O..................................	250

et filtrant la solution, on observe la formation de petits cristaux verts se dissolvant dans l'eau sans décomposition et ne changeant pas de couleur quand on les chauffe à 100°. Il est difficile, d'après

(1) Je ferai remarquer ici que le mémoire original ne contient pas de dosage d'halogène soit total, soit séparé (Cl + I ou Cl . I), en ce qui touche l'action réciproque du chlorure et de l'iodure de plomb.

(2) M[lle] FIELD, *Chem. News*, t. 67, p. 157; 1893.

cet auteur, de les obtenir purs, car *ils entraînent toujours une petite quantité de chlorure et d'iodure*. Ces cristaux correspondant aux deux formules $3PbCl^2.PbI^2$ et $5PbCl^2.PbI^2$, suivant sans doute les préparations, car Mlle Field n'indique pas comment on peut, à volonté, préparer l'un ou l'autre de ces composés.

Enfin, M. Herty (1), dans un mémoire tout récent, a repris les expériences de Mlle Field, il conclut très nettement, sans toutefois que ces conclusions paraissent, *d'après le mémoire*, inattaquables, que les composés, regardés jusqu'à lui comme chloroiodures de plomb n'étaient que des mélanges isomorphes de chlorure et d'iodure.

J'étudierai successivement les différentes méthodes proposées pour l'obtention des chloroiodures.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'iodure de plomb. — L'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant sur l'iodure de plomb donne toujours naissance à un chloroiodure correspondant à la formule PbICl indiquée par Dietzel. Suivant la durée de la réaction, suivant les proportions relatives du sel de plomb et d'acide, on peut obtenir ce composé, soit à l'état de pureté, soit mélangé d'iodure de plomb. Les analyses donnent les nombres presque théoriques, quoique toutefois le nombre de Cl soit quelquefois supérieur de 0,5 0/0 au chiffre prévu par la théorie : théorie 9,63; trouvé jusqu'à 10,13.

Cette légère erreur sur le chlore m'avait fait penser que le chloroiodure pourrait peut-être dans certains cas contenir quelque petite quantité de chlorure comme impureté. Cette erreur est fréquente si on opère le dosage sur la substance cristallisée en gros cristaux mais si ceux-ci sont pulvérisés et la poudre séchée à nouveau sur une plaque poreuse la teneur en chlore devient presque égale à celle exigée par la théorie. Trouvé : Cl, 9.59 — calculé : Cl; 9.63.

La teneur en iode, quel que soit du reste le pourcentage en Cl, est la teneur théorique, trouvé : I, 34.42 — calculé : I, 34.47. Il en est de même pour la teneur en plomb, trouvé : Pb, 56.01 — calculé : Pb,.55.90.

Ces résultats analytiques ne permettent donc pas de supposer comme impureté, la présence du chlorure de plomb. Du reste, on ne s'expliquerait guère la présence de chlorure de plomb dans le chloroiodure, même en quantité très petite, car celui-ci ne pouvant provenir que d'une décomposition plus avancée de l'iodure de plomb devrait *a fortiori* se produire par l'ébullition du chloroiodure

(1) HERTY, *Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 290.

avec l'acide chlorhydrique. Or le chloroiodure ainsi traité ne paraît éprouver aucune modification, même après un temps assez long. Il s'ensuit que le léger excès de chlore révélé parfois à l'analyse provient d'un peu d'acide chlorhydrique emprisonné dans les cristaux.

Pour avoir le chloroiodure exempt d'iodure de plomb il faut opérer en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique et maintenir longtemps l'ébullition ; sans cela, on voit l'iodure se déposer le premier par refroidissement, puis seulement après quelques instants le chloroiodure apparaît, avec une quantité de PbI^2 plus ou moins abondante.

La dissolution du chlorure de plomb dans l'acide iodhydrique ne permet pas de préparer le chloroiodure, car c'est un fait connu depuis longtemps que l'acide iodhydrique déplace complètement l'acide chlorhydrique de son sel de plomb.

Actions réciproques des chlorures ou iodures alcalins avec des sels haloïdes de plomb. — Qu'on fasse réagir l'iodure de plomb sur un chlorure ou un iodure sur du chlorure de plomb, la question est toute semblable. On se trouve en effet, par suite de doubles décompositions, avoir en présence du chlorure et de l'iodure de plomb. Le résultat auquel je suis arrivé est extrêmement simple : je n'ai jamais pu préparer qu'un seul composé, le chloroiodure PbICl, pur ou plus ou moins souillé de chlorure de plomb. J'ai repris en particulier avec beaucoup de soin les expériences de M[lle] Field. En partant du premier système

I.	PbI^2	1gr
	AmCl	6
	H^2O	50

j'ai toujours et très régulièrement obtenu le corps mentionné par ce chimiste. Je ferai cependant la remarque que, tandis que M[lle] Field attribue au chloroiodure, séché vers 100°, une demi-molécule d'eau de cristallisation, j'ai toujours, en desséchant le composé à froid sur une plaque poreuse, obtenu ce sel anhydre comme il ressort de l'analyse ci-dessous. Trouvé : Pb, 56.05 ; Cl, 9.22 ; I, 34.42 — calculé : Pb, 55.90; Cl, 9.63; I, 34.47.

C'est ce même sel anhydre que j'ai obtenu en opérant avec le second système.

II.	KI	1gr
	$PbCl^2$	5
	H^2O	250

Le chlorure de plomb (5 gr.) était dissous dans 240 cc. d'eau à

chaud, puis cette solution additionnée de 10 cc. d'une liqueur d'iodure de potassium au dixième. L'addition d'iodure de potassium produit d'abord un précipité jaune qui se dissout presque instantanément en même temps qu'il se dépose des cristaux verdâtres. On peut du reste fractionner la cristallisation, en recueillant le précipité formé à 70, 60, 50, 40°, etc., par refroidissement successif ; il faut descendre à une température relativement basse (30° environ) pour que le microscope révèle un mélange et que l'analyse indique un excès de chlore. Les précipités recueillis immédiatement, puis à températures plus basses (70, 60, 50 et même 40°), correspondent exactement à la formule PbICl.

Vers 10°, au contraire, ce précipité est formé par du chlorure de plomb exempt de toute trace d'iode.

Faut-il en conclure qu'on ne peut produire, d'après la méthode précédente, qu'un seul chloroiodure de plomb ? Non, mais il semble bien prouvé maintenant que le chloroiodure de plomb PbICl est un composé fort stable, se formant avec la plus grande facilité. D'autres, plus habiles, ont pu *peut-être* produire des composés différents de ce dernier. Toutefois il serait à souhaiter que leur existence chimique soit bien démontrée. Quand au chloroiodure PbICl, son existence est démontrée par le produit d'oxydation qu'il est susceptible de fournir lorsqu'on le traite par le peroxyde d'azote.

J'ai eu l'occasion de montrer (1) que les différents composés halogénés du plomb se comportaient diversement avec l'hypoazotide. Tandis qu'à température ordinaire en effet, les chlorure et bromure n'étaient pas attaqués, le composé iodé était, même à basse température, complètement décomposé avec mise en liberté d'iode et formation d'oxyde de plomb. Il était à présumer qu'un composé tel que PbICl traité par l'hypoazotide, devait donner naissance à un départ d'iode et à la formation d'un oxychlorure correspondant. C'est ce que l'expérience vérifie : le déplacement de l'iode commence à froid, mais il est nécessaire, pour renouveler les surfaces, d'élever suffisamment la température pour permettre la sublimation de l'iode. La diminution de poids observée est celle exigée par l'équation :

$$Pb''\begin{cases} I \\ Cl \end{cases} + \begin{cases} I \\ Cl \end{cases}Pb'' + O = Pb''\begin{cases} \text{—}\ O\ \text{—} \\ Cl \quad\quad Cl \end{cases}Pb + I^2.$$

Le dosage du chlore donne du reste : trouvé : Cl, 14.14 — calculé : Cl, 14.23.

(1) *Thèse de doctorat*. Gauthier-Villars, 1897.

le plus important des trois, à cause de ses rapports avec le triméthylcarbinol.

En faisant passer, dans le réactif mercurique chaud, un courant de ce butylène, obtenu soit par déshydratation de l'alcool butylique tertiaire, soit par le procédé de Puchot avec l'alcool isobutylique, l'acide sulfurique et le sulfate acide de potassium, il se forme une substance jaune répondant à la formule

$$\left(SO^4 < {Hg \atop Hg} > O\right)^3 . C^4H^8$$

ainsi que le prouve l'analyse suivante, trouvé : Hg, 75.40; SO^4H^2, 18.42; C, 2.97; H, 0.54 — calculé pour $(SO^4Hg.HgO)^3.C^4H^8$: Hg, 75.38; SO^4H^2, 18.48; C, 3.01 ; H, 0.50. Ce produit se dissout avec effervescence dans l'acide chorhydrique en dégageant du butylène qu'on peut reconnaître par la propriété qu'il a de précipiter à chaud l'azotate ou le sulfate mercuriques. Il est plus stable que le composé obtenu avec le pental et ce n'est que par une ébullition prolongée que le carbure qu'il renferme s'oxyde, en amenant la formation de sulfate mercureux.

Combinaison du propylène avec le sulfate mercurique. — Lorsqu'on fait traverser du sulfate de mercure acide, maintenu à 80-85°, par un courant de gaz propylène, il se forme au bout de quelques instants un précipité jaune de composition analogue à celle des combinaisons mercurico-éthéniques précédemment étudiées. Mais ce composé propylénique est beaucoup plus instable que ses homologues : maintenu pendant quelques minutes dans son eau-mère, surtout vers 90-100°, il se transforme bien vite en une substance cristalline, blanche, uniquement formée de sulfate mercureux. En même temps, il se dégage des vapeurs d'acroléine.

Cette intéressante réaction, qui peut se résumer par l'équation

$$\left(SO^4 < {Hg \atop Hg} > O\right)^2 . CH^2{=}CH{-}CH^3 + SO^4H^2 = CH^2{=}CH{-}CO{-}H + 2SO^4Hg^2 + 2SO^4Hg + H^2O,$$

montre que le propylène, en s'oxydant sous l'influence du sulfate mercurique en milieu très acide. donne l'aldéhyde non saturée correspondante (1).

Je me propose d'examiner ultérieurement si les composés mercuriques homologues fournissent une réaction du même ordre.

La facilité avec laquelle ce phénomène d'oxydation et de réduction simultanées est obtenu avec le propylène rend très difficile la

(1) L'acroléine, soupçonnée à ses caractères organoleptiques, a été identifiée chimiquement.

préparation à l'état de pureté de sa combinaison avec le sulfate de mercure. Si même cette combinaison est laissée un certain temps vers 100°, elle brunit en donnant du mercure réduit.

Dans un prochain travail, j'indiquerai l'application qu'on peut faire des résultats qui viennent d'être développés, à la diagnose des alcools tertiaires et à la recherche des carbures polyéthyléniques dans l'éther commercial.

N° 116. — Action du brome sur le bromure d'éthyle en présence du bromure d'aluminium. Préparation du bromure d'éthylène (CH^2Br-CH^2Br); par **M. A. MOUNEYRAT.**

Le bromure d'aluminium se conduit, ainsi que je l'ai établi (*Bull. Soc. chim.*, t. **19-20**, p. 183), vis-à-vis des carbures d'hydrogène bromés de la série grasse, exactement comme le chlorure d'aluminium vis-à-vis de ces mêmes carbures chlorés. C'est-à-dire qu'il est bromurant parce qu'il jouit, lui aussi, de la propriété de créer, par départ, suivant les cas, d'une ou de deux molécules d'acide bromhydrique sur ces composés, des chaînes éthyléniques ou acétyléniques.

Il était donc intéressant de voir si, en partant du carbure le moins bromé de la série de l'éthane (CH^3-CH^2Br), on arriverait par phases successives à remplacer, d'une façon pratique, tous les atomes d'hydrogène par du brome.

Pour faciliter la conduite de l'opération, on fait une solution au 1/3 de bromure d'aluminium anhydre dans du brome parfaitement sec.

Dans un ballon bien desséché, surmonté d'un réfrigérant ascendant, suivi d'un laveur à eau distillée, on place 220 gr. de bromure d'éthyle (CH^3-CH^2Br) privé d'eau et 260 gr. de brome bien sec. A l'aide d'un entonnoir à robinet, on fait tomber en mince filet, 90 gr. de la solution bromée de bromure d'aluminium. Cela revient évidemment à ajouter 320 gr. de brome et 30 gr. de bromure d'aluminium. A froid et par agitation, il se produit déjà un dégagement régulier d'acide bromhydrique; mais il vaut mieux, afin d'activer la réaction, chauffer doucement au bain-marie jusqu'à ce qu'on ait atteint 65-70°. L'acide bromhydrique se dégage ainsi d'une façon rapide et continue, on maintient cette température jusqu'à ce que l'atmosphère brune du ballon ait fait place à une atmosphère absolument incolore. Ce terme atteint, le brome est totalement absorbé, la réaction est terminée. Il est alors indispensable de cesser le feu, sans quoi on altérerait une partie du produit. On enlève donc le

B.-M. et on jette, par petites portions, le contenu du ballon dans de l'eau glacée additionnée d'acide bromhydrique afin de détruire le bromure d'aluminium.

L'huile obtenue est lavée successivement à l'eau distillée, à la potasse, entraînée à la vapeur d'eau, séchée et enfin distillée. Ce liquide passe à peu près en entier à 131°; refroidi au moyen de la glace, il donne des cristaux qui fondent à 9°. Ce corps est identique à celui obtenu par l'action de l'éthylène sur le brome. C'est donc du bromure d'éthylène $CH^2Br\text{-}CH^2Br$.

Il est à noter que dans cette réaction je n'ai obtenu que du bromure d'éthylène ($CH^2Br\text{-}CH^2Br$). La formation de ce corps s'explique facilement. On voit, en effet, que l'éthylène, au fur et à mesure de sa formation, se combine au brome présent, si bien que l'on a :

$$CH^3\text{-}CH^2Br + Br^2 = CH^2Br\text{-}CH^2Br + HBr.$$

Si cette opération est bien conduite, on a au moins 90 0/0 du rendement théorique, ce qui fait de ce mode de préparation du bromure d'éthylène un procédé au moins aussi avantageux que l'action directe de l'éthylène sur brome, mais beaucoup plus facile à exécuter et beaucoup plus rapide que ce dernier. (Dans l'expérience précédente, la réaction est terminée en moins de deux heures.)

Bromuration du bromure d'éthylène en présence du bromure d'aluminium.

Au point de vue pratique, il ne serait certainement pas aujourd'hui, où l'acétylène est si facile à obtenir, avantageux de partir du bromure d'éthylène pour obtenir le tétrabromure d'acétylène $CHBr^2\text{-}CHBr^2$. Néanmoins, au point de vue théorique, il était bon de voir si le bromure d'aluminium permettait facilement ce passage.

Comme dans l'expérience précédente tout étant parfaitement privé d'eau, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place 188 gr. de bromure d'éthylène, 170 gr. de brome et on fait couler 150 gr. de la solution au 1/3 de bromure d'aluminium dans le brome. A l'aide d'un bain de paraffine, on chauffe graduellement jusqu'à 105-110°, jusqu'à ce que l'atmosphère du ballon soit parfaitement incolore. On jette dans l'eau le contenu du ballon, on entraîne à la vapeur, on sèche et on distille dans le vide. On obtient ainsi un corps bromé identique à celui obtenu par l'action de l'acé-

tylène sur le brome. C'est donc du tétrabromure d'acétylène formé d'après l'équation :

$$CH^2Br\text{-}CH^2Br + Br^4 = CHBr^2\text{-}CHBr^2 + (HBr)^2.$$

Les rendements sont toutefois un peu moins bons que dans le cas du bromure d'éthylène.

Enfin, j'ai montré qu'on pouvait facilement préparer l'hexabrométhane $CBr^3\text{-}CBr^3$ en bromant le bromure d'acétylène $CHBr^2\text{-}CHBr^2$ en présence du bromure d'aluminium (*Bull. Soc. chim.*, t. **19-20**, p. 177).

Nous voyons donc que cette méthode de bromuration au bromure d'aluminium, outre qu'elle est directe, a sur les méthodes déjà connues l'avantage d'être très féconde.

Je la poursuis dans toute la série grasse.

N° 117. — Action du chlorure d'aluminium sur le tétrachlorure d'acétylène; par M. A. MOUNEYRAT.

Me basant sur la propriété que possède le chlorure d'aluminium de provoquer sur les corps chlorés de la série grasse le départ d'une ou de deux molécules d'acide chlorhydrique, j'ai fait agir ce puissant agent de synthèse sur le tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2\text{-}CHCl^2$, dans le but de tomber sur le corps chloré correspondant à l'acétylène lui-même, c'est-à-dire dans le but d'avoir la réaction suivante :

$$CHCl^2\text{-}CHCl^2 = CCl{\equiv}CCl + 2HCl.$$

Dans un ballon bien sec, surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical, relié à une série de laveurs à eau, refroidi par de l'eau glacée, j'ai placé 168 gr. de tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2\text{-}CHCl^2$ et 25 gr. de chlorure d'aluminium anhydre. A l'aide d'un bain de paraffine, j'ai porté la température à 110°. On obtient ainsi, en agitant de temps en temps, un dégagement régulier d'acide chlorhydrique, en même temps la masse noircit légèrement.

On maintient le feu jusqu'à ce qu'on ait recueilli dans les laveurs une quantité d'acide chlorhydrique égale à 73-74 gr., c'est-à-dire la quantité correspondant à la formation de $CCl{\equiv}CCl$.

A ce moment on jette le contenu du ballon dans l'eau distillée, additionnée de glace et d'acide chlorhydrique. L'huile noirâtre, lavée à l'eau distillée, est entraînée à la vapeur d'eau, séchée et soumise à la distillation fractionnée. On obtient ainsi deux liquides : l'un passant entre 130-135°, l'autre à 147°.

La partie recueillie entre 130-135° correspond à $C^2H^2Cl^4$; ce corps est constitué par du tétrachloréthane dissymétrique obtenu par Laurent dans la chloruration directe du $CH^2Cl\text{-}CH^2Cl$. Ce corps doit être le résultat d'une transposition moléculaire dans $CHCl^2\text{-}CHCl^2$, sous l'influence de $AlCl^3$, ainsi que l'indiquent les équations suivantes :

$$CHCl^2\text{-}CHCl^2 = HCl + CHCl{=}CCl^2,$$

$$CHCl = CCl^2 + HCl {=} CH^2Cl\text{-}CCl^3.$$

Quant au produit passant à 147°, c'est du tétrachloréthane symétrique $CHCl^2\text{-}CHCl^2$ non altéré.

J'ai changé dans diverses expériences, tantôt la température, tantôt la quantité de chlorure d'aluminium. Je n'ai jamais pu obtenir que du tétrachloréthane dissymétrique $CHCl^2\text{-}CCl^3$. Le corps $CCl{\equiv}CCl$ qui devait se former doit probablement se détruire au fur et à mesure de sa formation, d'où résulte le dépôt de charbon que l'on constate dans le ballon où s'effectue la réaction.

N° 118. — Action du brome sur le tétrachlorure d'acétylène en présence du chlorure d'aluminium; par **M. A. MOUNEYRAT.**

Dans un ballon de 500 cc. de capacité, parfaitement sec, surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical, j'ai placé 188 gr. (une molécule) de tétrachlorure d'acétylène ($CHCl^2\text{-}CHCl^2$) dépourvu de toute trace d'eau, 320 gr. de brome parfaitement sec et 25 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. A l'aide d'un bain de paraffine, j'ai porté le ballon à la température de 105°, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et bromhydrique se produit; on maintient à 105°, jusqu'à ce que tout le brome ait disparu. Ce terme est facile à reconnaître, car à l'atmosphère rougeâtre du ballon a succédé une atmosphère parfaitement incolore. La réaction est alors terminée, on cesse de chauffer.

Le ballon contient une petite quantité d'un liquide noirâtre, lourd, qu'on jette dans l'eau distillée, additionnée d'acide chlorhydrique, afin de détruire le chlorure d'aluminium. On l'entraîne à la vapeur d'eau, on le sèche au chlorure de calcium et on distille dans le vide. On obtient ainsi une petite quantité de $CHCl^2\text{-}CHCl^2$ qui n'a pas réagi; la plus grande partie de ce liquide bout à 140° sous la pression de 7 cm.; à 194-195°, sous la pression de 76 cm. Ce corps

renferme dans sa molécule du chlore et du brome et donne à l'analyse : matière employée, 0gr,419; mélange de AgCl + AgBr, 1gr,06; — 0gr,823 de ce mélange éprouvent par le chlore une perte de poids égal à 0gr,011 — soit en centièmes, trouvé : Br, 61.8; Cl, 26.9 — théorie pour $C^2H^2Cl^2Br^2$: Br, 62.5; Cl, 27.6; — matière employée, 0gr,25; H^2O, 0gr,017; CO^2, 0,085 — soit en centièmes, trouvé : C, 8.9; H, 0.72 — calculé pour $C^2H^2Cl^2Br^2$: C, 9.37; H, 0.77.

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène comme dissolvant :

	gr
Substance................................	3,479
Benzène..................................	52,372

Point de congélation du benzène pur..........................	5°22
— — tenant le liquide en dissolution.	4,00

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^2Cl^2Br^2$.
$M = \frac{49 \times 6,64}{1,22}$................	266	257

Cette analyse nous montre qu'on a du dibromodichloréthane $(C^2H^2Cl^2Br^2)^2$; de plus, ce corps paraît identique à celui qu'on obtient par l'action de Br sur CHCl≡CHCl. C'est donc du dibromodichloréthane symétrique CHClBr-CHClBr; il résulte de la substitution de deux atomes de brome à deux atomes de chlore du tétrachloracétylène sous l'influence du chlorure d'aluminium.

Outre cette faible quantité de dibromodichloréthane, la plus grande partie du contenu du ballon est constituée par un corps solide cristallisé en écailles. On brise le ballon, on lave ces écailles à l'eau chlorhydrique, à l'eau distillée, à la soude et on essore à la trompe. On dissout après dessiccation, cette masse cristallise légèrement noirâtre dans le benzène; afin de décolorer cette solution benzénique, on fait bouillir quelque temps avec un peu de noir animal lavé; on filtre et, par évaporation du dissolvant, on obtient de magnifiques cristaux transparents, d'odeur légèrement camphrée. Abandonnés à l'air pendant quelque temps, ces cristaux deviennent complètement opaques. Chauffés en tubes capillaires, ils commencent à perdre du brome à 200°; à 235°, la masse a complètement disparu.

Ces cristaux renferment du chlore et du brome, ils donnent à l'analyse : matière employée, 0gr,288; mélange de AgCl + AgBr, 0gr,769; — 0gr,558 de ce mélange (AgCl + AgBr) éprouvent par Cl une perte de poids égal à 0gr,76 — soit en centièmes, trouvé :

Br, 65.2; Cl, 27.8 — théorie pour $C^2Br^3Cl^3$: Br, 64.8; Cl, 28.7; — matière employée, 0gr,24; CO^2, 0gr,054; H^2O, 0gr,000 — soit en centièmes, trouvé : C, 6.1 — Calculé pour $C^2Br^3Cl^3$: C, 6.4.

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide du bromure d'éthylène comme dissolvant :

Poids du corps	3gr,7045
Poids de $C^2H^4Br^2$	85,357

Point de congélation de $C^2H^4Br^2$ pur	9°84
— — tenant le corps en dissolution	8,44

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^2Cl^3Br^3$.
$M = 119\frac{4,32}{1,40}$	367	370

cette analyse nous montre que nous avons affaire à un trichlorotribrométhane $C^2Br^3Cl^3$, dont la formation peut être conçue de la façon suivante :

Une molécule de $CHCl^2$-$CHCl^2$ perd, sous l'influence de $AlCl^3$, une molécule d'HCl pour donner $CHCl{=}CCl^2$. Sur ce corps viennent se fixer deux atomes de brome et l'on tombe sur $CHClBr$-CCl^2Br, puis le dernier atome d'hydrogène est remplacé par un atome de brome.

Les équations suivantes rendent compte de ces faits :

$$(1)\qquad CHCl^2\text{-}CHCl^2 = HCl + CHCl{=}CCl^2,$$

$$(2)\qquad CHCl{=}CCl^2 + Br^2 = CHClBr\text{-}CCl^2Br,$$

$$CHClBr\text{-}CCl^2Br + Br^2 = CBr^2Cl\text{-}CCl^2Br.$$

Quoi qu'il en soit, je n'ai trouvé ce corps signalé nulle part. De plus, ce procédé de préparation est assez avantageux ; il donne des rendements d'environ 45 à 50 0/0 du poids de $CHCl^2$-$CHCl^2$ employé.

(Travaux faits au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 119. — Sur la préparation biochimique de la dioxyacétone (propanediolone) ; par M. Gabriel BERTRAND.

En étudiant l'action du courant électrique sur la glycérine, van Deen (1) a observé, en 1861, la formation d'une substance capable

(1) *Nederlandsche Tydschrift voor Geneeskunde*, t. 4 (voir aussi : *Jahresberichte der Chemie*, 1864, p. 499).

de fermenter sous l'influence de la levure et de réduire la liqueur de Fehling. D'après lui, cette substance, qu'il put reproduire en oxydant la glycérine par l'acide nitrique, devait être un sucre de formule $C^3H^6O^3$.

Un résultat analogue fut obtenu plus tard par M. Grimaux, en traitant la glycérine par le noir de platine au contact de l'air (1), puis par MM. Em. Fischer et Tafel, en faisant réagir la vapeur de brome sur le glycérinate de plomb. Ces deux derniers savants donnèrent au corps ainsi produit le nom de glycérose, mais reconnurent bientôt que c'était un mélange, formé vraisemblablement d'aldéhyde glycérique et de dioxyacétone (2).

C'est ce dernier corps, dont la place est si importante dans l'histoire des sucres, que M. Piloty vient d'obtenir tout récemment à l'état de pureté parfaite, en partant du produit de condensation de l'aldéhyde formique avec le nitrométhane. La méthode employée par ce savant est des plus intéressantes puisqu'elle équivaut à une synthèse totale de la dioxyacétone, mais elle exige une série de transformations assez laborieuses (3). J'ai pu arriver au même corps cristallisé, beaucoup plus aisément, en oxydant la glycérine avec l'aide de la bactérie du sorbose.

Quand on cultive cette bactérie sur un liquide nutritif contenant de la glycérine, on constate que le liquide acquiert rapidement la propriété de réduire à froid la liqueur de Fehling.

Pour déterminer la nature du corps réducteur qui apparaît dans ces circonstances, sans être gêné par un trop grand excès de substances étrangères, j'ai ensemencé la bactérie du sorbose sur une décoction de levure ne contenant pas plus de 1/2 0/0 d'extrait et additionnée de 5 centièmes de glycérine. La culture se faisait à $+30°$, en matras stérilisés et sous une épaisseur de liquide de 3 centimètres environ.

Après une vingtaine de jours, le pouvoir réducteur du bouillon correspondait à 60 gr. de glucose par litre, soit, à cause de l'évaporation, à presque la moitié de la glycérine mise en expérience.

J'ai d'abord soumis ce bouillon réducteur à l'action de la phénylhydrazine.

Pour cela, 125 cc. ont été, après filtration, additionnés de 15 gr. de phénylhydrazine récemment distillée et de 15 gr. d'acide acé-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. 45, p. 481 (1886); *Comptes rendus*, t. 104, p. 1276 (1887).

(2) *D. ch. G.*, t. 20, p. 2634; 1887.

(3) *D. ch. G.*, t. 30, p. 3161; 1898.

tique à 50 0/0. Le mélange, abandonné à lui même à la température du laboratoire, a laissé déposer peu à peu un précipité cristallin qui, recueilli après 4 jours et desséché dans le vide, pesait 14 gr. Dissous à chaud dans le benzène, il a donné, par refroidissement, de belles lamelles cristallines jaunes, brillantes, ayant le point de fusion + 142° au bloc Maquenne (1), et les autres propriétés de la glycérosazone (2).

Son analyse élémentaire a fourni les chiffres suivants, trouvé : C, 66.95; H, 6.01; O, 6.15; Az, 20.89 — calculé pour $C^{15}H^{16}Az^4O$: C, 67.16; H, 5.97; O, 6.05; Az, 20.82.

Ce résultat prouve que le corps réducteur contenu dans le bouillon de culture est de l'aldéhyde glycérique CH^2OH-CH.OH-COH ou de la dioxyacétone CH^2OH-CO-CH^2OH (ou bien encore un mélange des deux), mais il ne permet pas de décider entre les deux substances, toutes deux engendrant la même osazone. Pour résoudre la question, j'ai dû recourir à l'emploi de l'hydroxylamine.

Un demi-litre de bouillon a été réduit à 50 cc. par distillation dans le vide, à la plus basse température possible. On a repris le résidu par 3 volumes d'alcool absolu et 6 volumes d'éther et, après repos et décantation, la liqueur limpide a été additionnée d'un léger excès d'hydroxylamine en solution alcoolique, suivant la méthode indiquée par Piloty (3). Le produit de la réaction, desséché dans le vide, a été broyé à plusieurs reprises avec de l'éther acétique, pour dissoudre l'oxime, et la solution évaporée vers + 30°. Il est resté une masse cristalline qu'on a essorée, lavée avec de l'éther acétique, puis recristallisée dans un peu d'alcool absolu.

Le corps ainsi préparé, fondant à + 83-84° (sur le bain de mercure), était identique à l'oxime obtenue par Piloty à l'aide de la dioxyacétone de synthèse. Trouvé : Az, 13.43 — calculé pour $(CH^2OH)^2$.CAzOH : Az, 13.33.

Ainsi, la bactérie du sorbose agit sur la glycérine comme sur la sorbite et sur la mannite. Conformément à la règle générale que j'ai énoncée antérieurement (4), elle lui enlève deux atomes d'hydro-

(1) La glycérosazone retient facilement un peu du benzène (env. 1 0/0), qui abaisse son point de fusion à + 120°. Pour chasser complètement ce reste de dissolvant, une exposition de plusieurs jours à l'air ne suffit pas; il faut chauffer vers + 100° jusqu'à poids constant.

(2) Obtenue à partir de la glycérine oxydée par le brome en présence du carbonate de sodium.

(3) *D. ch. G.*, t. **30**, p. 1656; 1897.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **19**, p. 347; 1898.

gène et la transforme en un corps cétonique, ici : la dioxyacétone (1).

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2OH \end{array} + O = \begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2OH \end{array} + H^2O.$$

La netteté de cette transformation m'a fait penser qu'on pourrait peut-être se servir avantageusement de la bactérie du sorbose pour préparer la dioxyacétone. J'ai donc étudié la question au point de vue des rendements et voici les premières indications que je puis donner.

Tout d'abord il convient, si l'on veut opérer dans des conditions avantageuses, de se servir de bouillons contenant 4 à 5 0/0 de glycérine. La culture est alors très prospère et, en général, la zooglée bactérienne qui recouvre la surface du liquide est déjà blanche et compacte vers le 4e ou 5e jour. Au-dessous de cette teneur, on s'embarrasse inutilement de l'eau, qu'il fait évaporer, et des matières étrangères à la dioxyacétone ; au-dessus, la culture traîne de plus en plus ; avec 10 0/0 de glycérine elle est même fort difficile. Quant au bouillon, je rappelle que c'est une décoction de levure renfermant 5 grammes d'extrait par litre.

Il est bon, quand on opère un peu en grand, de déterminer tous les jours ou tous les deux jours, le pouvoir réducteur du bouillon, pour mettre fin à la culture dès que la quantité de dioxyacétone cesse d'augmenter. Si on laisse la culture trop longtemps à l'étuve, la dioxyacétone disparaît à son tour, quoique beaucoup moins vite que la glycérine. Si l'on opère en petit, il suffit de se baser sur les données suivantes : avec des matras de deux à trois litres, bouchés avec un tampon d'ouate un peu lâche et un double capuchon de papier à filtre, il faut environ 10 à 15 jours — suivant le diamètre des cols — pour transformer, à la température de 28-30°, la glycérine contenue dans 250 à 300 cc. de bouillon.

Lorsque la transformation est achevée, on sépare les membranes bactériennes gélatineuses qui sont dans les matras, on les presse lentement et le liquide qui en sort, réuni à la masse principale du bouillon de culture, est concentré par distillation dans le vide, à la plus basse température possible. Le bain-marie ne doit pas dépasser 60°. Il reste un sirop épais qu'on additionne peu à peu de

(1) La substance réductrice dont M. Berthelot a constaté la formation, en faisant agir les testicules de coq sur la glycérine, est peut-être aussi de la dioxyacétone (*Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. 50, p. 369 ; 1857).

5 à 6 fois son poids d'alcool absolu; on complète la précipitation des impuretés en ajoutant au mélange 2 à 3 volumes d'éther, puis on laisse reposer.

Après quelques heures, sur la solution éthéro-alcoolique, complètement limpide, surnage un précipité visqueux, adhérant aux parois du ballon. On peut donc la décanter facilement. Le plus souvent, aussi, il y a au-dessus du précipité une petite couche sirupeuse; on la traite par une nouvelle quantité d'alcool et d'éther.

Les solutions éthéro-alcooliques réunies sont alors évaporées par distillation dans le vide, en chauffant le moins possible. Si la préparation a été bien réussie, le sirop résiduel, versé dans une capsule, ne tarde pas à cristalliser. Dans le cas contraire, par exemple s'il reste un peu de glycérine, il est bon d'amorcer avec quelques cristaux précédemment obtenus.

Après un ou deux jours, quelquefois plus, le sirop est pris en une masse cristalline. On broie celle-ci, on l'essore à la trompe, puis on la lave à fond avec de l'alcool absolu. Il reste de la dioxyacétone pure qu'il suffit de sécher sur l'acide sulfurique.

C'est une poudre blanche, formée de petites lamelles à contour hexagonal, plus ou moins allongées, quelquefois épaissies en prismes. Elle possède une saveur sucrée, se dissout très facilement dans l'eau, fort peu dans l'alcool absolu froid, à peine dans l'acétone et presque pas dans l'éther. Elle réduit très rapidement à froid la liqueur de Fehling et résiste à l'action fermentative de la levure de bière (1). Elle n'a pas de pouvoir rotatoire.

Sa composition élémentaire répond à la formule $C^3H^6O^3$ de la dioxyacétone (2). Trouvé : C, 39.83; H, 6.74; O, 53.43 — calculé : C, 40.00; H, 6.66; O, 53.34.

Un caractère de cette substance, qu'on ne retrouve chez aucun autre représentant actuel du groupe des sucres, c'est la possibilité de s'unir avec le bisulfite de sodium en donnant une combinaison parfaitement cristallisée. Cette combinaison a été signalée par Piloty (3), mais j'ai reconnu qu'on pouvait l'utiliser pour extraire la dioxyacétone contenue dans les eaux-mères de la première cristallisation et augmenter ainsi le rendement d'une manière très appréciable.

Pour cela on additionne les eaux-mères, ramenées à consistance

(1) Sauf dans certaines conditions, notamment en présence d'un autre sucre fermentescible.

(2) Ou $(C^3H^6O^3)^2$, suivant les circonstances de la cristallisation. Je reviendrai sur cette particularité.

(3) *Loc. cit.*

de sirop, d'une égale quantité de solution concentrée de bisulfite de sodium. Le mélange s'échauffe et, par refroidissement, se prend en une pâte de cristaux, bientôt solide. On triture avec un peu d'alcool et on essore. Recristallisée dans l'alcool à 35 0/0, où elle est très soluble à chaud, cette combinaison répond à la formule $C^{3}H^{7}O^{6}SNa$. Trouvé : Na, 11.70 — calculé : Na, 11.85.

Pour en extraire la dioxyacétone, on la décompose par un léger excès d'acide sulfurique étendu de 5 parties d'eau, en opérant dans un ballon relié avec une trompe à eau. On chauffe légèrement, pour faciliter le départ de l'acide sulfureux, puis on fait refroidir et on sature exactement par du bicarbonate de potassium. Il ne reste plus qu'à précipiter le sulfate alcalin par l'alcool et l'éther. On termine comme dans la première partie de la préparation.

Les rendements sont très bons, car 100 gr. de glycérine ordinaire, à 28° B., donnent facilement 20 à 25 gr. de dioxyacétone cristallisée; j'ai même obtenu, une fois, près de 30 0/0.

C'est dire combien la bactérie du sorbose est supérieure, dans ce cas, aux réactifs habituels de nos laboratoires et montrer, une fois de plus, tout le bénéfice que pourra tirer la chimie de l'emploi méthodique de certains microbes.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

N° 120. — Sur l'éthane-pyrocatéchine et ses dérivés; par M. Charles MOUREU.

Étant donnée l'éthane-pyrocatéchine (éthène-1.2-dioxy-benzène)

```
        CH      O
      //  \ C /  \
   CH/     \\/    \CH²
    |      ||      |
    |      ||      |
   CH\\    /\\    /CH²
       \ /  C \  /
       CH      O
```

je me suis proposé d'étudier la stabilité du noyau oxygéné, et de préciser, dans la mesure du possible, son influence sur le noyau aromatique. J'ai été ainsi conduit à préparer un certain nombre de produits de substitution nouveaux, dont j'ai établi la constitution avec certitude.

L'éthane-pyrocatéchine a été obtenue déjà par Vorländer (1),

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 280, p. 20.

en chauffant à 100°, en tubes scellés, la pyrocatéchine avec de la potasse, du bromure d'éthylène et une petite quantité d'eau. J'ai pu la préparer plus aisément et par grandes quantités en faisant la même opération à reflux dans un grand ballon rempli d'hydrogène, dont l'atmosphère réductrice supprime l'action oxydante de l'air sur le mélange. On chauffe au bain d'huile pendant quelques heures, tant qu'il se dégage des gaz. La réaction terminée, on entraîne l'éthane-pyrocatéchine par un courant de vapeur d'eau.

Le produit est une huile insoluble dans l'eau, distillant à 216° (corr.). Sa densité à 0° est 1,186. Il possède une odeur aromatique spéciale très persistante.

L'éthane-pyrocatéchine est à peine attaquée par le permanganate de potasse, même à l'ébullition.

L'acide chromique en solution acétique détruit complètement la molécule, avec formation d'acide oxalique et d'acide carbonique, sans qu'il soit possible d'isoler aucun corps intermédiaire, de nature neutre, quinonique ou acide.

Lorsqu'on chauffe l'éthane-pyrocatéchine avec un excès d'acide iodhydrique à sa température d'ébullition, on peut, après l'opération, récupérer la presque totalité du produit mis en œuvre. On sait que le même réactif dédouble facilement les éthers phénoliques en phénols et iodures alcooliques. Dans le cas présent, c'est la pyrocatéchine et l'iodure d'éthylène qu'on aurait dû obtenir.

L'ammoniaque, aqueuse ou alcoolique, est sans action à la température de 190° sur l'éthane-pyrocatéchine.

Le perchlorure de phosphore, sous l'influence d'une douce chaleur, réagit molécule à molécule, et comme une simple source de chlore, sur l'éthane-pyrocatéchine; il y a formation de produits chlorés, et mise en liberté d'une molécule d'acide chlorhydrique et de trichlorure de phosphore.

Substitutions dans le noyau oxygéné. — Pour préparer d'une façon sûre des dérivés de substitution dans le noyau oxygéné, le plus simple est de procéder par voie indirecte et synthétique.

En faisant réagir la dibromhydrine $CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^2OH$ sur la pyrocatéchine en présence d'un alcali, j'ai obtenu un composé alcoolique

CH O
C
CH CH²
CH CH-CH²OH
C
CH O

qui cristallise en fines aiguilles blanches, complètement inodores, fondant à 89-90°, et distille sans décomposition à 283-286° (CO 0/0, 65.1; calc., 65.06 — H 0/0, 6.3; calc., 6.02).

L'éther acétique correspondant $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\text{-}CH^2\\ |\\ O\text{-}CH\text{-}CH^2OCOCH^3\end{matrix}\right.$ distille à 185-188° (H = 30 mm.) (C 0/0, 63.6; calc., 63.4 — H 0/0, 5.9; calc., 5.7).

Substitutions dans le noyau benzénique. — L'acide nitrique ordinaire fournit aisément un dérivé mononitré fusible à 121°, identique à celui déjà obtenu par Vorländer (Az 0/0, 7.9; calc., 7.7).

Plusieurs cristallisations successives dans des solvants différents (alcool, benzène, acétone, alcool méthylique) ont toujours donné le même corps fondant à 121°. D'où il suit, d'une façon certaine, que, dans la nitration, un seul dérivé nitré prend naissance.

Quelle en est la constitution ? Toute idée de substitution dans le noyau oxygéné étant écartée *a priori*, la théorie prévoit l'existence de deux dérivés mononitrés de l'éthane-pyrocatéchine

```
        CH     O                         CH     O
   CH 6    C        CH²             CH 5    C        CH²
     5       1                        5       1
   CH 4    3 2      CH²      (AzO²)C 4    3 2      CH²
           C                                C
  C(AzO²)      O                     CH         O
```

Aucun dérivé de l'éthane-pyrocatéchine n'étant encore connu, la question a été longue et difficile à résoudre. La méthode suivie a été la suivante :

D'une part, l'aldéhyde protocatéchique

```
          CH
   CH          C-OH

   C           C-OH
 CHO      CH
```

dont la constitution est connue, a été transformé en éther éthylénique correspondant, celui-ci en oxime, et l'oxime en nitrile.

D'autre part, la nitroéthane-pyrocatéchine a donné par réduction une amine, dont le diazoïque, traité par le cyanure cuivreux, a fourni un nitrile qui a été comparé au précédent.

Aldéhyde éthane-protocatéchique ou homopipéronal. — On obtient aisément ce composé

```
          CH      O
     CH//    \C/    \CH²
      |       ||      |
  CHO-C       ||      CH²
        \\   /C\    /
          CH      O
```

Aldéhyde-éthane-protocatéchique.

en faisant réagir le bromure d'éthylène sur l'aldéhyde protocatéchique disodée en présence d'alcool. Comme ce produit nouveau se trouve être l'homologue immédiatement supérieur du pipéronal, je l'appellerai homopipéronal. Il se présente sous la forme de longues et fines aiguilles brillantes, soyeuses, fondant à 50-51°5, et distillant sans décomposition à 299° sous la pression normale (C 0/0, 65.7; calc., 65.8; — H 0/0, 5.2; calc., 4.8).

Il est entraînable par la vapeur d'eau et possède une odeur fine et agréable. Ce corps n'a pas encore été rencontré dans la nature.

La phénylhydrazone correspondante $C^6H^3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=Az^2HC^6H^5}{O^2C^2H^4}$ fond à 107-108° (Az 0/0, 10.90; calc., 11 0/0).

L'oxime $C^6H^3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=AzOH}{O^2C^2H^4}$ fond à 75-75°,5 (Az 0/0, 8.3; calc., 7.8).

Nitrile homopipéronylique. — Le nitrile qui en dérive par déshydratation $C^6H^3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CAz}{O^2C^2H^4}$ cristallise en magnifiques aiguilles blanches, brillantes, très légères, fusibles à 105°; il s'entraîne lentement par la vapeur d'eau (Az 0/0, 8.7; calc., 8.7).

Base $C^6H^3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{AzH^2}{O^2C^2H^4}$. — On la prépare facilement en réduisant la nitro-éthane-pyrocatéchine par le chlorure stanneux. C'est une huile lourde, épaisse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, distillant exactement à 162° (H = 9 mm.) et à 173° (H = 19 mm.) (Az 0/0, 9.3; calc., 9.3 — C 0/0, 63.4; calc., 63.6 — H 0/0, 6.3; calc. 5.9).

Le chlorhydrate $C^6H^3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{AzH^2\text{-}HCl}{O^2C^2H^4}$ se décompose à partir de 220°.

Le picrate $C^6H^3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{AzH^2.C^6H^2(OH)(AzO^2)^3}{O^2C^2H^4}$ se décompose à partir de 180° (Az 0/0, 14.9 et 14.5; calc., 14.7).

Le chloroplatinate $2(C^6H^3{<}^{AzH^2HCl}_{O^2C^2H^4})PtCl^4$ fond à 213° (corr.) en se décomposant (Pt 0/0, 26.7; calc., 27.3).

Le diazoïque de la base, réagissant sur le cyanure cuivreux, fournit un nitrile $C^6H^3{<}^{CAz}_{O^2C^2H^4}$ qui cristallise en magnifiques aiguilles blanches, brillantes, fondant à 105° (Az 0/0, 8.7; calc., 8.7).

Acide homopipéronylique. — L'acide provenant de la saponification du nitrile par la potasse alcoolique $C^6H^3{<}^{CO^2H}_{O^2C^2H^4}$ fond 137° (C 0/0, 59,5; calc., 60.00; H 0/0, 4.7; calc., 4.4).

Il y a donc parfaite identité entre le nitrile homopipéronylique provenant de la déshydratation de l'homopipéronaloxime, et celui qu'on obtient en partant de la nitroéthane-pyrocatéchine. La constitution de celle-ci et de tous ses dérivés en découle immédiatement; les groupes substituants dans le noyau aromatique (AzO^2, AzH^2, CAz, CO^2H), sont situés en position (4)

CH O
CH 5 6 1 CH^2
$(AzO^2)C$ 4 3 2 CH^2
CH C O

Nitroéthane-pyrocatéchine.

Ce fait définit nettement l'influence du noyau oxygéné sur le noyau aromatique.

Rappelons que l'éther diméthylique de la pyrocatéchine, nitré dans des conditions analogues (1), conduit à un dérivé de constitution analogue, le groupement AzO^2 se plaçant en position (4), c'est-à-dire en para par rapport à l'une des deux fonctions éther oxyde.

Conclusions. — L'éthane-pyrocatéchine se comporte, à la stabilité près, comme un simple éther dialcoolique d'orthodiphénol, et l'influence sur le noyau aromatique de la fonction éther éthylénique qui forme à elle seule le noyau oxygéné, est analogue à celle de deux fonctions éther-oxyde à chaîne ouverte.

Il est bon de faire remarquer, à ce propos, combien est différente l'action réciproque des deux noyaux benzéniques du naphtalène, le nitronaphtalène obtenu par nitration directe étant, non pas un dérivé (4) comme dans le cas précédent, mais bien un dérivé (3).

(1) Ch. Moureu, Sur la vératrylamine (*C. R.*, 1896).

N° 121. — Chaleurs de formation de quelques quinones à poids moléculaire élevé. Thermochimie; par **M. Amand VALEUR.**

On sait qu'il existe deux quinones isomériques correspondant au naphtalène : l'α-naphtoquinone, odorante, volatile avec la vapeur d'eau et qui est considérée comme une quinone vraie, et la β-naphtoquinone, inodore non volatile et qu'on regarde généralement comme une dicétone d'un type spécial. A côté de cette dernière viennent se ranger quelques composés qui dérivent de carbures d'hydrogène à poids moléculaire plus élevé comme l'anthraquinone a phénanthrènequinone, la rétènequinone, etc.

Dans le but d'établir en quoi ils diffèrent, au point de vue thermochimique, des quinones vraies, j'ai été amené à déterminer leurs chaleurs de formation.

α-naphtoquinone $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO-CH\\ \quad\;\;\, \|\\ CO-CH\end{array}\right.$. — Cette substance a été préparée en oxydant par le mélange chromique le chlorhydrate d'α-amido-α-naphtol; après deux cristallisations dans l'alcool elle fondait à 125°. La combustion dégage par gramme :

6983,9, 6989,5 et 6978,8; en moyenne 6984^cal^,0.

Pour une molécule $C^{10}H^6O^2 = 158$, on a :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1103,4
— à press. const.......	1103,7
Chaleur de formation.....................	+46,8

β-naphtoquinone $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO-CO\\ \quad\;\;\, |\\ CH-CH\end{array}\right.$. — Ce composé a été obtenu en oxydant à 0° le sulfate d'α-amido-β-naphtol, et purifié par cristallisation dans l'éther; il se décompose à 114-120°. Deux combustions ont été faites qui ont donné pour 1 gr. :

7027,2 et 7023,8; en moyenne 7025^cal^,5.

Ces nombres donnent, rapportés à la molécule :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1110,0
— à press. const.......	1111,3
Chaleur de formation.....................	+39,7

La chaleur de formation de l'α-naphtoquinone est donc plus élevée que celle de son isomère; cela s'accorde bien avec ce fait

que, dans l'oxydation du naphtalène par l'acide chromique, il se produit la quinone α à l'exclusion de la β-naphtoquinone.

Dans une note antérieure (*C. R.*, t. **125**, p. 872), j'ai montré que, entre les chaleurs de formation d'une quinone et du phénol ayant le même nombre d'atomes de carbone, il y avait une différence constante de 6 Cal. environ, exception faite pour les premiers termes. Cette observation m'a engagé à déterminer les chaleurs de formation des naphtols.

α-naphtol. — Le produit commercial a été purifié par cristallisation dans le benzène bouillant; il fondait à 95°. La combustion de 1 gr. dégage :

8241,0, 8254,8 et 8242,5; en moyenne 8247^{cal},7.

Ces chiffres, rapportés à la molécule $C^{10}H^{8}O = 144$, donnent :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1187,6
— à press. const.......	1188,5
Chaleur de formation......................	+30,5

β-naphtol. — Après cristallisation dans le benzène chaud, ce produit fondait à 122°. La combustion dégage par gramme :

8261,7, 8263,2 et 8254,2; en moyenne 8259^{cal},8,

soit pour une molécule $C^{10}H^{8}O = 144$:

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1189,4
— à press. const.......	1190,3
Chaleur de formation......................	+28,7

On voit, d'après ces déterminations, que, pas plus que l'isomérie ortho, méta, para, dans la série benzénique, l'isomérie α-β n'entraîne de variations notables, dans les chaleurs de formation. D'autre part, la formation des naphtols, à partir du naphtalène, est plus exothermique (53^{Cal},8 pour l'α et 51^{Cal},5 pour le β), que celle du phénol à partir du benzène (40^{cal},8). Enfin, si l'on compare l'α-naphtoquinone et l'α-naphtol, au point de vue de leur chaleur de formation on trouve :

	Cal	
α-Naphtoquinone............	46,3	différence 15,8
α-Naphtol..................	36,5	

Ce chiffre est notablement différent de 6 Cal.; de même la quinone ordinaire et le phénol donnent :

	Cal	
Quinone......................	47,0	différence 10,2
Phénol.......................	36,8	

La relation signalée plus haut n'existe donc pas non plus dans l'α-naphtoquinone.

Anthraquinone $C^6H^4{<}{CO \atop CO}{>}C^6H^4$. — Le produit sur lequel j'ai opéré était en belles aiguilles sublimées, fusibles à 281°. La combustion de 1 gr. dégage :

7431,0, 7442,9 et 7452,8; en moyenne 7442^{cal},2,

soit pour une molécule $C^{14}H^8O^2 = 208$:

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1547,9
— à press. const.......	1548,5
Chaleur de formation	+47,7

Phénanthrènequinone $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4\text{-}CO \end{matrix}$. — Cette quinone a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique bouillant; elle fondait à 196°. Trois combustions en ont été faites qui ont donné pour 1 gr. :

7444,4, 7444,9 et 7430,0; en moyenne 7439^{cal},7,

soit, pour une molécule $C^{14}H^8O^2 = 208$.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1547,4
— à press. const.......	1548,0
Chaleur de formation	+48,2

Rétènequinone $\begin{matrix} (CH^3)^2\text{-}CH\text{-}C^6H^3\text{-}CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4\text{-}CO \end{matrix}$. — Ce composé, après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique, fondait à 197°.

Sa combustion a donné les nombres suivants rapportés à 1 gr. de substance :

8174,0, 8161,4 et 8169,0; en moyenne 8168^{cal},1,

pour une molécule $C^{18}H^{16}O^2$, on en déduit :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	2156,4
— à press. const.......	2158,0
Chaleur de formation	+91,4

La connaissance des chaleurs de formation ne permet pas d'apporter un argument pour ou contre la constitution dicétonique des quinones. En effet, les dicétones dérivent des carbures saturés par fixation de O^2 et élimination de $2H^2O$; au contraire, la production

des quinones en partant des carbures aromatiques se fait avec fixation de O^2 et élimination de H^2O. Les seuls composés qui soient, à ce point de vue comparables aux quinones sont les acides. Or la chaleur de formation des acides, à partir des hydrocarbures ne varie pas sensiblement avec le poids moléculaire et oscille entre 90 et 100 Cal. Dans le cas des quinones, au contraire, cette valeur est plus élevée et s'accroît d'ailleurs, notablement avec le poids moléculaire, comme le montrent les chiffres suivants qui représentent la chaleur de formation des quinones à partir des hydrocarbures correspondants : quinone ordinaire + 120Cal,1, toluquinone + 118Cal,5, thymoquinone + 137Cal,9, α-naphtoquinone + 138Cal,1, β-naphtoquinone + 131Cal,5, anthraquinone + 159Cal,1, phénanthrènequinone + 152Cal,4, rétènequinone + 167Cal,2.

N° 122. — Sur les quinonoximes. Thermochimie; par M. Amand VALEUR.

Les quinones peuvent fournir deux sortes d'oximes, les monoximes et les dioximes. Les premières s'obtiennent par deux voies bien différentes : par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les quinones en solution alcoolique, ou encore en faisant réagir l'acide azoteux sur les phénols; les quinonoximes sont, en effet, identiques aux nitrosophénols. Il m'a semblé qu'il y avait quelque intérêt à étudier ces composés : d'abord, parce que aucune oxime n'a fait jusqu'ici l'objet de déterminations thermochimiques, et aussi parce qu'ils sont isomériques avec les dérivés nitrés des carbures aromatiques.

J'étudie dans cette note les monoximes de la quinone ordinaire, de la thymoquinone et des naphtoquinones.

Quinonoxime (nitrosophénol) $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown AzOH \end{matrix}$ ou $C^6H^4 < \begin{matrix} OH \\ AzO \end{matrix}$.

Après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, ce corps a été obtenu pur, fusible à 121° en se décomposant.

La combustion de 1 gr. a donné les nombres suivants :

5809,7, 5823,6 et 5817,7; en moyenne 5817cal,0;

soit pour une molécule $C^6H^5AzO^2 = 123$.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.	715,5
— à press. const.	715,4
Chaleur de formation	+22,9

Thymoquinonoxime (nitrosothymol)

$$\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}>C^6H^2\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown AzOH\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}>C^6H^2<\begin{matrix}OH\\AzO\end{matrix}.$$

Ce composé a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Il fondait à 167° en se décomposant.

La combustion de 1 gr. dégage :

7459,2, 7457,6 et 7446,3; en moyenne 7454^{cal},3.

Ces nombres, rapportés à la molécule $C^{10}H^{13}AzO^2 = 179$, donnent :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1334,3
— à press. const......	1335,3
Chaleur de formation	+56,2

α-naphtoquinonoxime (α-nitroso-α-naphtol) $C^{10}H^6\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown AzOH\end{matrix}$.

Cette oxime a été préparée en nitrosant à 0° l'α-naphtol; il se forme ainsi deux dérivés nitrosés : l'α-nitroso-α-naphtol et le β-nitroso-α-naphtol qu'on sépare suivant la méthode indiquée par Ilinsky (Ber., 17, 2590).

Le composé ainsi obtenu, après cristallisation dans l'alcool, fondait à 184° en se décomposant. La combustion de 1 gr. de substance donne :

6746,5, 6742,0 et 6738,1; en moyenne 6742^{cal},2;

soit, pour une molécule $C^{10}H^7AzO^2 = 173$:

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1166,4
— à press. const......	1166,5
Chaleur de formation	+18,0

β-naphtoquinonoxime (β-nitroso-α-naphtol).

Ce composé a été purifié par dissolution dans la soude reprécipitation par HCl et recristallisation dans l'alcool; il fond à 152° en se décomposant.

Combustion rapportée à 1 gr. :

6762,2, 6754,3 et 6770,3; en moyenne 6762^{cal},2;

soit pour une molécule :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.........	1170,0
— à press. const......	1170,4
Chaleur de formation	+14,4

β-naphtoquinonoxime (α-nitroso-β-naphtol).

Ce dérivé s'obtient facilement en nitrosant le β-naphtol; il a été purifié comme le précédent (point de fusion 107-108°).

Sa combustion a donné :

6759,4, 6763,2 et 6759,6; en moyenne $6760^{cal},7$;

pour une molécule on a :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.	1169,6
— à press. const.	1169,7
Chaleur de formation	+14,8

Les déterminations qui précèdent présentent un certain intérêt. Si l'on compare, en effet, les chaleurs de combustion de ces oximes avec celle des quinones correspondantes, on trouve une différence sensiblement constante et égale à 60 cal. environ. Ainsi l'on a pour les chaleurs de combustion :

	Cal	
Quinone ordinaire	656,8	différence 58,6
Quinonoxime	715,4	
Thymoquinone	1274,6	différence 60,7
Thymoquinonoxime	1335,3	
α-Naphtoquinone	1103,7	différence 62,8
Oxime	1166,5	
β-Naphtoquinone	1110,3	différence 59,4
α-Oxime	1169,7	
β-Naphtoquinone	1110,3	différence 60,1
β-Oxime	1170,3	

Ces nombres sont suffisamment concordants pour qu'on puisse conclure que le remplacement d'un atome d'oxygène quinonique par le résidu bivalent AzOH élève la chaleur de combustion de 60 cal. environ.

Si l'on se place maintenant au point de vue de l'isomérie de ces oximes avec les dérivés nitrés des carbures, on constate une différence très notable dans les chaleurs de combustion de ces isomères. En effet, le nitrobenzène et le nitronaphtalène ont pour chaleurs de combustion respectivement $733^{Cal},2$ et $1191^{Cal},0$ nombres beaucoup plus élevés (de 20 cal. environ) que ceux qui représentent les chaleurs de combustion des quinonoximes correspondantes.

La chaleur de formation de celles-ci, à partir des éléments, est donc notablement supérieure à celle des dérivés nitrés isomériques.

N° 123. — Action du chlorure de benzoyle-m.-nitré sur les orthodiamines monosubstituées; par M. F. MUTTELET.

J'ai décrit précédemment (1) l'action des chlorures de benzoyle et de p.-nitrobenzoyle sur quelques orthodiamines monosubstituées de formule générale :

où R est un radical aromatique et montré que l'on obtient ainsi des amidines nitrées de constitution déterminée :

En remplaçant les chlorures ci-dessus par le chlorure de m.-nitrobenzoyle, j'ai préparé des nitro-amidines, isomères des dernières et répondant à la formule :

Les orthodiamines employées sont :

La p.-nitro-o.-amido-phénylaniline $AzO^2.C^6H^5<^{AzH^2}_{AzH.C^6H^5}$;

La p.-nitro-o.-amido-p.-tolylaniline $AzO^2.C^6H^3<^{AzH^2}_{AzH.C^6H^4.CH^3}$ (p)

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 865 et 1028; 1897.

1° *M.-nitrobenzényl-p.-nitro-o.-amido-phénylaniline.*

AzO² Az C AzO² Az C⁶H⁵

On chauffe ensemble 1 partie d'amine avec 2 parties de chlorure jusqu'à fusion tranquille (200-205°). On laisse refroidir, pulvérise finement, élimine les composés acides par le carbonate de soude. Le produit solide, à peu près insoluble dans l'alcool, est repris par l'acide acétique chaud. La solution filtrée laisse déposer, par refroidissement, de petits cristaux blancs fondant nettement à 218-220°. L'analyse, conduite sur ce produit, a donné les résultats suivants. Trouvé : C, 64.31 ; H, 3.62 — Calculé pour $AzO^2.C^6H^3<^{Az}_{Az}>C.C^6H^4.AzO^2$ (Az—C^6H^5) : C, 63.33 ; H, 3.33.

2° *M.-nitrobenzényl-p.-nitro-o.-amido-p.-tolylaniline.*

AzO² Az AzO² C Az C⁶H⁴.CH³ *p.*

Préparé de la même façon que l'homologue inférieur, il cristallise dans l'acide acétique en un magma formé de fines aiguilles fondant à 213-215°, peu solubles dans les solvants neutres.

La réduction par l'étain, en liqueur acide de ces deux nitro-amidines, a fourni les dérivés amidés correspondants sur lesquels je communiquerai prochainement.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de l'École municipale de physique et chimie de Paris.)

N° 124. — Sur quelques amido-amidines (IV) ; par M. F. MUTTELET.

Benzoyldinitraniline. — Lorsqu'on chauffe la dinitraline ($AzH^2 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4.$) avec du chlorure de benzoyle, parties

égales au bain d'huile, on observe vers 140-150° (extérieure) une violente effervescence qui se continue tant que la fusion n'est pas complète. Quand toute la masse est fluide, la température a atteint 170-180° et, tout dégagement d'acide chlorhydrique ayant cessé, on laisse refroidir. Le produit brut est lavé au benzène pour enlever le chlorure de benzoyle qui n'a pas réagi. La poudre jaune ainsi obtenue, est très peu soluble dans la plupart des solvants usuels; on l'obtient en grains cristallins jaunes, fondant à 220° à l'aide du toluène bouillant.

L'analyse assigne à ce composé la formule d'un dérivé benzoylé

$$(AzO^2)^2.C^6H^3.AzH.CO.C^6H^5.$$

Amido-amidine. — La benzoyldinitraniline étant soumise à l'action de l'étain en liqueur acide, on constate d'abord qu'il y a dissolution progressive. Puis bientôt il se produit un dépôt blanc cristallin qui ne cesse de croître avec le temps, au point d'empêcher toute ébullition. A ce moment on laisse refroidir.

Le produit cristallisé est recueilli à la trompe. C'est une combinaison de chlorure d'étain et de chlorhydrate du produit réduit. On le redissout dans l'eau chaude et élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré. Après filtration du sulfure d'étain, on laisse refroidir puis on déplace, dans la solution, la base par l'ammoniaque et fait cristalliser le précipité dans l'alcool étendu.

On obtient de petits grains cristallins roses, fondant, en se sublimant partiellement, vers 286-288°.

L'analyse conduite sur ce produit, a donné les résultats suivants : Trouvé : C, 75.36 ; H, 5.53 — cal. pour $AzH^2.C^6H^3<\genfrac{}{}{0pt}{}{Az}{\underset{\displaystyle H}{Az}}>C.C^6H^5$: C, 74.16; H, 5.26.

C'est donc l'amido-amidine de formule :

$$AzH^2.C^6H^3\left\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{Az}{\underset{\displaystyle H}{Az}}\right\rangle C.C^6H^5.$$

Cette base est un isomère de celle décrite par M. Ch. Lauth (1) et qui a pour formule :

$$C^6H^4\left\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{Az}{AzH}\right\rangle \underset{(1)}{C}.C^6H^4.\underset{(4)}{AzH^2}.$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 618; 1897.

Elle semble identique au produit obtenu par le même savant, en répétant les expériences d'Hübner et Stœver.

Cette dernière base se présente, en effet, en grains cristallins et fond à 281°.

L'étude comparative de ces bases est entreprise.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de l'École municipale de physique et chimie de Paris.)

N° 125. — Sur les cétones à odeur de violette et sur les combinaisons de la série du citral (géranial) qui s'y rattachent; par M. F. TIEMANN.

L'objet du présent mémoire est de rassembler et de résumer ce qui a été fait d'essentiel sur ce sujet dans les cinq dernières années.

La Chimie des cétones à odeur de violette s'est trouvée éclairée par l'étude du principe odorant de l'iris (G. de Laire et F. Tiemann (*C. R.*, t. **117**, p. 438).

Beaucoup de matières odorantes des mieux caractérisées dérivent des glucosides élaborés directement par la vie de la plante. Il était donc indiqué d'essayer d'arriver à la matière odorante de l'iris en partant du glucoside de l'iris, l'*iridine*.

L'étude approfondie de ce glucoside a montré que cette hypothèse était mal fondée. L'odeur de la racine d'iris est due à l'*irone*, méthylcétone $C^{13}H^{20}O$ ou $C^{11}H^{17}-CO-CH^3$ sans rapports avec l'iridine. L'irone, traitée à chaud par l'acide iodhydrique, perd de l'eau et se transforme en un hydrocarbure terpénique non saturé, l'*irène* $C^{13}H^{18}$, qui peut être dédoublé graduellement en des combinaisons dérivant nettement d'un dihydronaphtalène et qui renferme, en outre, un groupe $-CH^3$ rattaché au noyau aromatique, et deux groupes $-CH^3$ liés à un même atome de carbone de la chaîne latérale.

Nous avons donné en 1893 *(mémoire cité)* les formules de constitution que nos expériences nous ont conduit à assigner à l'irène et aux produits qui en dérivent. Rappelons seulement la formule de l'irène

CH³ CH³
CH C
HC CH CH
CH³-C CH CH
CH CH²

Nous ajouterons ici que de nouvelles expériences nous ont conduit à représenter le corps que nous avions appelé ***trioxydéhydro-irène*** par la formule lactonique

```
              CH3   CH3
                 \ /
             (1)  C
                 / \
                /   CO
(4) CH3.C6H3 <      |
                \   O
                 \ /
             (2)  CH.CH2OH
```

Déhydroirène-oxylactone.

L'exactitude de nos vues sur les réactions simples qui entrent en jeu dans la formation des produits dérivés de l'irone et de l'irène a été vérifiée par des expériences effectuées, tant par nous que par d'autres chimistes, sur d'autres combinaisons analogues ou possédant des constitutions analogues.

L'irone est une méthylcétone, car lorsqu'on la traite par les halogènes en solution alcaline elle fournit de l'iodoforme, du bromoforme ou du tétrachlorure de carbone, en même temps qu'un acide non saturé répondant à la formule $C^{11}H^{17}CO^2H$, qu'on n'a encore pu séparer complètement d'un acide chloré ou bromé qui prend toujours naissance en même temps. L'irone et la benzylidène-acétone se comportent de la même façon dans ces conditions. Ce fait établit l'existence dans leurs formules du groupement $-CH=CH-CO-CH^3$.

La formation de l'irène à partir de l'irone s'explique par une élimination d'eau entre le groupe CO et un groupe $-CH^3$ ou $=CH^2$. Or, dans la molécule de l'irène, il n'y a qu'un seul atome de carbone qui ne porte qu'un groupe $-CH^3$. La double liaison qui s'y trouve fixée indique donc la place de la fermeture de chaîne lors de la transformation de l'irone en irène.

L'objection que l'on pourrait faire de déplacements de doubles liaisons sous l'action de l'acide iodhydrique n'a pas de valeur, puisque l'existence des groupements $-CH=CH-CO-CH^3$ dans l'irone et $\begin{matrix}-CH=CH \\ \quad\;\; CH\end{matrix}\!\geqslant C.CH^3$ dans l'irène est démontrée par l'action du chlore et du brome en solution alcaline.

La formule de l'irone se déduit simplement de celle de l'irène :

```
      CH3   CH3
         \ /
          C
         / \
      HC     CH-CH=CH-CO-CH3
      ||     |
      HC     CH-CH3
         \ /
          CH2
```

Le bien fondé de cette représentation s'est trouvé établi par la synthèse de l'*ionone*, cétone qui possède également la formule $C^{13}H^{20}O$. Les propriétés de ces deux corps sont extrêmement voisines; on doit donc leur attribuer une constitution analogue. L'étude comparative de leurs produits de dédoublement et de transformation a montré que leur isomérie est due à la position différente d'une double liaison dans leurs molécules.

Rappelons que la synthèse de l'ionone s'effectue en deux phases. Dans la première, une aldéhyde grasse non saturée, le citral, $C^{10}H^{16}O$, se condense avec l'acétone en présence d'un agent alcalin pour donner naissance à une cétone grasse non saturée, la *pseudo-ionone*. Dans la deuxième phase, la pseudo-ionone est transformée par l'action d'un agent acide en l'ionone isomérique, cétone non saturée, mais présentant un noyau cyclique.

La première des réactions mises en jeu dans la préparation de l'ionone est connue depuis longtemps. Les conditions dans lesquelles elle s'accomplit ont été déterminées par MM. J. G. Schmidt, Claisen, Ponder. Tous ont dit clairement que la condensation a lieu même avec des solutions alcalines extrêmement diluées. On savait que les corps à réaction alcaline, même les dérivés de l'ammoniaque avaient une action analogue et ne variant que d'intensité. L'emploi possible des combinaisons des métaux alcalino-terreux qui possèdent une faible réaction alcaline a été spécialement signalée, aussi bien dans les brevets sur l'ionone que dans nos publications scientifiques sur le parfum de la violette. Cet emploi des agents alcalins faibles, hydrates alcalino-terreux, carbonates alcalins, cyanure de potassium, borax, etc., a l'avantage d'éviter ou d'atténuer les réactions secondaires que provoquent toujours les alcalis proprement dits sur les aldéhydes. Pour la même raison, on doit éviter d'élever trop la température de la masse en réaction.

Par contre, la seconde réaction, transformation de la cétone acyclique non saturée en cétone cyclique sous l'influence des acides, est nouvelle. Elle ne constitue d'ailleurs pas un fait isolé, car nous avons montré, M. Semmler et moi, que les autres termes de la série du citral, analogues à la pseudo-ionone, se transforment sous l'influence des agents acides en combinaisons cycliques de constitution analogue à celle de l'ionone. Des acides extrêmement dilués suffisent à provoquer cette isomérisation.

Il est parfaitement logique d'admettre que le parfum de la violette s'élabore dans la plante par des actions semblables.

Déshydratée par l'acide iodhydrique, l'ionone fournit l'*ionène*,

isomère de l'irène, renfermant comme lui une double chaîne fermée et trois liaisons éthyléniques réparties entre les deux noyaux. Les produits de l'oxydation de l'ionène ont été caractérisés également comme étant des composés benzylidéniques. Il faut donc que l'ionène, de même que l'irène, soit transformé par oxydation d'abord en un dihydronaphtalène substitué $C^{13}H^{16}$, le *déhydro-ionène* hypothétique ou un de ses dérivés.

L'ionène et l'irène fournissent les mêmes produits ultimes de dédoublement, mais les produits intermédiaires diffèrent. Donc le noyau dihydrogéné du déhydroionène hypothétique doit posséder une double liaison placée autrement que dans le composé correspondant de l'irène. On tirera la même conclusion relativement à l'ionone et à l'irone.

Les schémas exprimant le dédoublement graduel de l'ionène ont été donnés dans le Mémoire cité de 1893. Nous ne les reproduisons pas. Rappelons seulement la formule de l'ionène :

CH^3 CH^3
C
CH
HC CH CH^2
CH
$H^3C.C$ CH CH
CH CH

D'après son mode de formation, l'ionone est une méthylcétone. Le carbure ionène qui en dérive renferme une double chaîne fermée. L'élimination d'eau se fait aux dépens de l'atome d'oxygène du groupement CO et de deux atomes d'hydrogène d'un groupement $=CH^2$ ou $-CH^3$; dans l'ionène il n'y a qu'un atome de carbone auquel soit rattaché un seul groupe CH^3; la double liaison qui relie cet atome de carbone auquel est rattaché ce groupe CH^3 unique à un autre atome de carbone indique la place à laquelle il faut ouvrir l'un des anneaux de l'ionène pour revenir à l'ionone. On est donc conduit à assigner à l'ionone la constitution suivante :

CH^3 CH^3
C
H^2C $CH-CH=CH-CO-CH^3$
HC $CH-CH^3$
CH

En 1893, trois points seulement pouvant servir à l'établissement

de la constitution du citral étaient élucidés : 1° le produit constant du dédoublement du citral était une méthylhepténone $C^8H^{14}O$ identique avec la méthylhepténone de l'anhydride cinéolique; 2° le nitrile géranique correspondant au citral se scindait, sous l'influence de la potasse alcoolique, en acide acétique et méthylhepténone; 3° le citral déshydraté fournissait quantitativement du cymène. Il paraissait naturel pour expliquer ces faits, de représenter le citral par la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^3}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^3}{C}{=}CH\text{-}CHO \end{array}$$

Cette formule, au sujet de laquelle M. Semmler et moi avions fait en 1893 des réserves, paraissait à cette époque, justifiée par la facilité avec laquelle elle permettait, d'interpréter la formation de la pseudo-ionone ainsi que la transformation de celle-ci en ionone. On trouvera cette interprétation dans le Mémoire de 1893.

Pour acquérir de nouvelles connaissances sur la nature des cétones à odeur de violette, il convenait donc : 1° d'élucider complètement la constitution des combinaisons de la série du citral; 2° de vérifier, par l'étude des produits du dédoublement graduel de l'ionone, la constitution attribuée à ce composé. Je m'étendrai dans ce qui suit sur les recherches qui ont été poursuivies dans ces deux directions depuis l'année 1893. Je rappelle avec reconnaissance que j'ai été puissamment secondé par MM. Paul Krüger et Richard Schmidt qui sont pour moi, depuis de longues années, des collaborateurs extrêmement précieux dans cette étude.

Le paragraphe suivant résume les recherches sur les termes simples de la série du citral accomplies, non seulement par mes collaborateurs et moi, mais aussi par plusieurs autres chimistes.

I. — *Constitution des combinaisons de la série du citral.*

Méthylhepténone. — Comme le montre la formation de bromoforme ou de tétrabromure de carbone sous l'action du brome en solution alcaline, ainsi que sa transformation en dihydro-m.-xylène par déshydratation (Wallach, *Libig's Ann.*, t. **258**, p. 326; *D. ch. G.*, t. **24**, p. 1571), la méthylhepténone est une méthylcétone. La formule du citral doit donc s'écrire de la façon suivante :

$$C^6H^{11}\text{-}\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^3}{C}{=}CH\text{-}CHO$$

Cette formule est confirmée par le récent travail de M. A. Verley

[*Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 175] qui a donné le mode de préparation le plus simple de la méthylhepténone.

Cette décomposition du citral en méthylhepténone et aldéhyde acétique est d'ailleurs absolument analogue à la décomposition du nitrile géranique découverte en 1893 par M. Semmler et moi.

En collaboration avec M. Paul Krüger, j'ai étudié les méthylhepténones suivantes :

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

et j'ai démontré leur non identité avec la méthylhepténone naturelle, la méthylhepténone dérivée du citral et celle de l'anhydride cinéolique. M. Semmler et moi, ayant ensuite montré le dédoublement par oxydation de la méthylhepténone naturelle en acétone et acide lévulique, en avons conclu que la formule de cette méthylhepténone devait être :

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Méthyl-2-heptène-2-one-6.

ce qui a été confirmé par les synthèses de MM. Barbier et Bouveault (*C. R.*, t. **122**, p. 1423) et de M. Verley [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 122].

La méthylhepténone présente un grand intérêt, car elle constitue le premier terme de dédoublement de tous les composés de la série du citral à 10 atomes de carbone.

Citral (géranial). — Les faits rapportés plus haut montrent que le citral doit être considéré comme un produit de condensation de la méthylhepténone et de l'aldéhyde acétique et que, par conséquent, on ne peut lui attribuer que la formule

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CHO$$

Diméthyl 2.6-octadiène-2.6-al-8.

L'extraction du citral de l'essence de lemon grass se fait aisément au moyen du bisulfite de sodium; il faut éliminer du produit régénéré de la combinaison bisulfitique la méthylhepténone par des distillations fractionnées, d'abord dans un courant de vapeur d'eau, puis dans le vide.

Le citral est nettement caractérisé par son *oxime*, son *nitrile* et

l'acide *citryl-β-naphtocinchoninique*, fusible à 197°, de M. Dœbner.

Au contraire, la réaction de la semicarbazide est absolument impropre à caractériser le citral.

C'est ainsi que M. Wallach a obtenu des semicarbazones fondant de 150° à 160°; M. Semmler et moi, une semicarbazone fondant à 130-135°, et MM. Barbier et Bouveault, au moyen des fractions de l'essence de lemon grass bouillant à 107-110° et à 110-112° sous 10 mm., trois semicarbazones distinctes fondant à 135°, à 160° et à 171°.

Ces auteurs ont cru pouvoir conclure de là que l'essence de lemon grass renferme plusieurs citrals isomériques, se transformant les uns dans les autres sous l'influence des acides.

Cette conclusion est inexacte. M. Paul Krüger a étudié sur ma demande l'action de la semicarbazide sur le citral dans toutes les conditions possibles. Il a étudié sous ce rapport, aussi bien des échantillons de citral retirés de l'essence de lemon grass uniquement par rectification, que d'autres qui avaient été auparavant traités par les acides, purifiés au moyen du dérivé bisulfitique et fractionnés de nouveau; il a obtenu dans tous les cas des semicarbazones du citral dont les points de fusion oscillaient entre 130° et 171°; quelquefois ces points de fusion paraissaient se fixer d'une façon constante vers 135°, 167°, 168° et 171°, lorsqu'on faisait recristalliser le produit dans un même dissolvant, mais ils variaient immédiatement lorsqu'on employait un autre liquide, de telle sorte que les fractions plus fusibles fournissaient constamment des portions à point de fusion plus élevé. On a souvent observé que la variation du point de fusion était corrélative d'un changement de la forme cristalline. Il arrive souvent, d'ailleurs, que l'abaissement du point de fusion de la semicarbazone du citral provient de la présence de la méthylhepténone dans ce dernier; cette cétone se forme en effet en petite quantité lorsqu'on traite le citral par les acides, et elle fournit une semicarbazone fusible à 135°. Les échantillons de citral essayés après purification ont fourni toujours avec le réactif de Dœbner un produit fondant bien et nettement.

Les semicarbazones sont souvent extrêmement caractéristiques pour les aldéhydes et les cétones lorsqu'elles sont préparées dans certaines conditions, ce n'est cependant pas le cas pour le citral ainsi qu'on l'a vu. D'ailleurs, M. O. Wallach (*Berichte*, t. **28**, p. 1957), a montré récemment qu'il n'y a rien de surprenant à ce qu'une seule et même aldéhyde ou qu'une seule et même cétone donne naissance à plusieurs semicarbazones isomériques, différant par le point de fusion et par la forme cristalline. L'isomérie peut,

en pareil cas provenir de plusieurs causes, c'est ce que M. O. Wallach a montré également (*Berichte*, t. **27**, p. 2027).

Je n'ai pas encore eu le temps d'étudier sous ce rapport les semicarbazones isomériques du citral.

Dans tous les cas, on voit par ce qui précède que l'on n'a le droit de tirer une conclusion au sujet de l'isomérie des aldéhydes et des cétones en se basant sur l'isomérie des semicarbazones de ces aldéhydes et de ces cétones, que lorsque les aldéhydes et les cétones qui ont été régénérés de leurs semicarbazones, donnent toujours naissance, dans les mêmes conditions, aux mêmes semicarbazones.

Le citral est actuellement la seule aldéhyde terpénique grasse répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$, qu'on ait trouvé dans les essences naturelles; il n'existe à côté de lui que son dérivé dihydrogéné, le *citronellal*, que M. Dœbner a donné le moyen de caractériser. La recherche du citral peut être effectuée dans les essences en le transformant en pseudo-ionone, au moyen d'une quantité d'alcali aussi faible que possible. La réaction terminée, on neutralise exactement l'alcali, on élimine par un courant de vapeur l'excès d'acétone et les portions légères de l'essence ; l'huile peu volatile qui reste est ensuite chauffée avec une solution alcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium. En ajoutant de l'eau, les semicarbazones se précipitent, en général sous forme huileuse, on chasse par un violent courant de vapeur les impuretés volatiles et on régénère les cétones non saturées par l'acide sulfurique employé sans excès, en solution alcoolique et sans trop élever la température. Toutes les causes qui pourraient favoriser l'altération des aldéhydes, ou des cétones non saturées qui en dérivent, sont ainsi écartées.

En employant cette méthode, je n'ai jusqu'ici trouvé dans les essences naturelles, comme aldéhydes terpéniques acycliques de la formule $C^{10}H^{16}O$, que le citral. En particulier, l'essence de lemon grass fournit dans ces conditions une pseudo-ionone très pure.

Le citral et la pseudo-ionone dont les formules ne renferment pas de carbone asymétrique sont inactifs. En partant de l'essence de lemon grass pour préparer la pseudo-ionone, on voit que cette pseudo-ionone possède l'activité optique. Cette activité est due uniquement aux terpènes qui accompagnent le citral et qui se trouvent entraînés par la vapeur d'eau quand on purifie de la semicarbazone.

Acide géranique. — L'acide géranique, obtenu d'abord par F.-W. Semmler, se prépare aisément en déshydratant la citral-

oxime et saponifiant ensuite le nitrile obtenu. Les rendements, bien que satisfaisants, ne sont jamais quantitatifs, l'action des alcalis sur le nitrile géranique engendrant toujours une certaine quantité de méthylhepténone et d'acide acétique ou d'acétonitrile.

En se basant : 1° sur les deux synthèses qui viennent d'être décrites ; 2° sur la synthèse à partir de la méthylhepténone réalisée par MM. Barbier et Bouveault (*C. R.*, t. **122**, p. 393), on doit adopter pour l'acide géranique la formule

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CO^2H$$

Diméthyl 2.6-octadiène-2.6-oïque-8.

M. H. Tigges a répété, dans mon laboratoire, la préparation synthétique de l'acide géranique par le procédé de MM. Barbier et Bouveault (1).

MM. Barbier et Bouveault ont fait réagir l'un sur l'autre l'iodacétate d'éthyle, le zinc et la méthylhepténone. Disons en passant qu'il est commode de remplacer l'iodacétate d'éthyle par le bromacétate, qui se trouve dans le commerce. Le produit principal de la réaction est l'*éther oxydihydrogéranique* (*diméthyl 2.6-octène 2-ol-6 oate 8-d'éthyle*)

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

qui bout à 150° sous 25 mm. (125-135° sous 7 mm. d'après MM. Barbier et Bouveault). — Saponifié, cet éther fournit l'*acide* correspondant, liquide huileux, jaune clair, bouillant à 168° sous 8 mm. qui, traité par l'acide sulfurique à 70 0/0, se transforme

(1) Je saisis l'occasion qui m'est offerte ici de reconnaître l'importance du travail de ces savants, d'autant plus que j'ai les plus strictes réserves à faire quant à la prétention, exprimée maintes fois par eux, que la constitution de la méthylhepténone n'aurait été établie qu'à la suite de leurs travaux. Cette question n'a nullement été tranchée par l'observation de MM. Barbier et Bouveault que l'oxydation du citral (lémonal) dans certaines conditions fournit de l'acétone, mais bien par nos expériences à M. Semmler et à moi sur le dédoublement systématique de la méthylhepténone en acétone et acide lévulique.

Les formules proposées par M. Barbier pour les dérivés terpéniques gras ont souvent varié, parce que ce savant s'est appuyé souvent sur des observations trop rapidement faites. Dans cette Chimie des terpènes et du camphre, les formules de constitution ne tiennent debout que si elles reposent au moins sur un dédoublement systématique. C'est pour ces motifs que, dans ce Mémoire, je ne reviendrai sur les formules de M. Barbier que lorsque des motifs spéciaux l'exigeront.

avec la plus grande facilité en *acide isogéranique* cyclique, qui fond à 106° (Tiemann et Semmler).

Pour transformer l'acide oxydihydrogéranique en acide géranique acyclique, il faut le chauffer pendant 5 ou 6 heures à l'ébullition avec son poids d'anhydride acétique et le tiers de son poids d'acétate de sodium. Après purification, on obtient un produit bouillant à 157°,5-159°,5, sous 18 mm., tandis qu'on indique comme point d'ébullition de l'acide pur 153° sous 13 mm.

Les autres propriétés physiques concordent parfaitement. L'identification du produit de synthèse avec le produit naturel est donc complète.

Distillé à sec sous pression réduite, un mélange en parties équimoléculaires de géraniate et de formiate de calcium additionné d'un peu de sable fournit des quantités notables de citral. Donc on peut préparer par voie synthétique, non seulement le nitrile géranique, mais encore le citral.

La transformation de l'acide géranique en acide isogéranique s'opère par agitation à la température ordinaire avec de l'acide sulfurique à 60-70 0/0, ou par chauffage avec les acides minéraux dilués. L'acide géranique du citral et l'acide synthétique ont fourni le même acide isogéranique. Le point de fusion de ce dernier, après des cristallisations répétées dans la ligroïne, a été trouvé de 106° (au lieu de 103°,5 précédemment trouvé).

Géraniol. — Cet alcool primaire doit être représenté par la formule

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2OH \end{array}$$

Diméthyl 2.6-octadiène 2.6-ol-8.

qui rend compte de sa transformation en citral par oxydation, ainsi que de la transformation inverse du citral en géraniol par hydrogénation au moyen de l'amalgame de sodium en solution alcoolique faiblement acétique comme nous l'avons indiqué, R. Schmidt et moi, à propos de l'hydrogénation du citronellal.

Il faut prendre garde, dans cette opération, que les produits polymérisés élèvent le point d'ébullition et la densité des fractions que fournit la distillation. Le meilleur mode opératoire consiste à distiller le produit brut dans un courant de vapeur d'eau, après l'avoir chauffé avec un alcali (pour détruire le citral inaltéré), et de rejeter les dernières portions qui passent.

La combinaison du géraniol avec le chlorure de calcium, signalée par Jacobsen, ne peut être employée pour extraire la totalité du gé-

raniol contenu dans un mélange. Elle peut néanmoins servir à son identification dans un mélange riche ainsi qu'à sa purification, car elle se décompose quantitativement par l'eau en ses constituants.

On peut également utiliser la méthode générale indiquée par M. P. Krüger et moi (*D. ch. G.*, t. **29**, p. 901) et par M. Haller (*C. R.*, t. **122**, p. 865), méthode basée sur la transformation des alcoolates d'alcools terpéniques en sels de sodium acides des acides bibasiques, notamment de l'acide phtalique. Les rendements ne sont pas théoriques, mais les produits obtenus sont très purs.

M. Erdmann [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **56**, p. 17] régénère le géraniol du *géranylphtalate d'argent* qui peut être obtenu à l'état cristallisé. Ce procédé compliqué n'est pas nécessaire, car nous avons obtenu un géraniol tout aussi pur par saponification du géranylphtalate acide de sodium.

MM. H. Erdmann et Huth [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **53**, p. 45] recommandent pour l'identification rapide du géraniol le chloruro de diphénylurée, qui fournit le diphénylcarbamate de géranyle. J'ai déterminé le point de fusion non corrigé de cette substance dans le petit tube capillaire : ce point est à 83-84°, comme l'ont d'abord indiqué les auteurs. On a indiqué plus récemment 82°,2 [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **56**, p. 1]. Je ne m'arrêterai pas à cette petite différence.

Ces auteurs n'ont pas donné de détail pour l'obtention de ce composé. Le meilleur mode opératoire consiste à faire agir le chlorure de diphénylurée sur le dérivé sodé du géraniol en suspension dans l'éther.

Le procédé recommandé récemment par M. Erdmann [*ibid.* (2), t. **56**, p. 9], consistant à préparer le diphénylcarbamate de géranyle en chauffant, au bain-marie, le géranium avec de la pyridine et du chlorure de diphénylurée, est d'une exécution compliquée et ne présente, à mon avis, aucun avantage sur la réaction précédente.

La combinaison cristallisée du géraniol avec le chlorure de calcium et le diphénylcarbamate de géranyle cristallisé sont tous deux très importants pour l'identification du géraniol, car les produits qui accompagnent le géraniol dans les essences ne fournissent, dans les mêmes conditions, rien de cristallisé (1).

(1) Dans le Mémoire précédemment cité, M. H. Erdmann expose (en partie en collaboration avec MM. E. Erdmann et P. Huth), d'une façon détaillée, la réaction du chlorure de diphénylurée sur le géraniol et sur d'autres alcools terpényliques en présence de pyridine; il constate que le chlorure de di-β-naphtylurée, chauffé avec du géraniol en présence de pyridine, fournit un éther di-β-naphtylcarbamique de géraniol, qui est bien cristallisé et qui fond à 105-

M. Jacobsen a, depuis longtemps, constaté la formation d'un composé $C^{10}H^{17}Cl$, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le géraniol. Il est bien établi que lorsque des composés de la série grasse ont une constitution telle qu'ils peuvent donner naissance à des dérivés alcooliques secondaires ou tertiaires, ils fournissent simultanément ces composés dans beaucoup de cas.

Pensant que le chlorure de géranyle de M. Jacobsen était un mélange d'isomères, renfermant notamment un chlorure tertiaire, nous avons, M. Semmler et moi, saponifié par la potasse alcoolique une assez grande masse de chlorure de géranyle. Nous avons constaté que le mélange d'alcool obtenu renfermait *environ* 50 0/0 *de linalol inactif* à côté du géraniol régénéré et des produits de transformation de celui-ci.

Sans insister aujourd'hui sur ce point, je me borne à signaler ce nouveau moyen commode de passer du géraniol, alcool primaire, au linalol, alcool tertiaire.

107°. Ce Mémoire renferme également une étude des phtalates acides de géranyle et de citronellyle qui ont été employés fréquemment par MM. A. Haller, P. Krüger, par moi et par d'autres chimistes comme moyens de purification. Les sels d'argent de ces éthers acides peuvent être obtenus à l'état cristallisé; les autres dérivés étudiés par M. H. Erdmann présentent des propriétés peu engageantes.

Le Mémoire en question ne renferme pas d'autres faits ou d'autres observations constituant une extension ou une augmentation de nos connaissances sur le géraniol. On y trouve, par contre, la proposition de remplacer le nom de géraniol par celui de rhodinol; cette proposition a déjà été faite par M. H. Erdmann et P. Huth [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 53, p. 46]. Elle a eu le tort d'être vivement combattue par M. Th. Poleck [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 56, p. 515; *Ber.*, t. 31, p. 29]. Le nom de rhodinol a été donné par M. C. U. Eckart, un élève de M. Th. Poleck, à une partie constitutive de l'essence de rose, probablement un alcool (*Ber.*, t. 24, p. 4255). Des recherches ultérieures ont montré que le soi-disant alcool terpénylique particulier de l'essence de rose était composé d'environ 75 0/0 de géraniol et de 25 0/0 de citronellol gauche. La justification du nom de rhodinol n'existe donc plus [voir F. Tiemann et Fr. W. Semmler, Préparation du citral à partir du soi-disant rhodinol (*Ber.*, t. 26, p. 2714); J. Bertram et E. Gildemeister, Préparation de la combinaison cristallisée avec le chlorure de calcium du géraniol de l'essence de rose [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 49, p. 185]; Barbier et Bouveault, Découverte dans l'essence de rose d'un nouvel alcool de formule $C^{10}H^{20}O$ (*C. R.*, t. 122, p. 530); F. Tiemann et R. Schmidt, Identification des deux alcools terpényliques de l'essence de rose avec le géraniol et le citronellol gauche, et dosage de ces alcools dans leur mélange (*Ber.*, t. 29, p. 922); Bertram et Gildemeister, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 56, p. 506.

Le citronellol, et en général le mélange du citronellol droit et gauche, se rencontre comme le géraniol dans beaucoup d'essences. L'essence de rose est caractérisée par le fait qu'elle ne renferme que du citronellol gauche. Ce motif

N° 126. — Sur la constitution de l'acide isolauronolique et de l'acide camphorique; par M. G. BLANC.

L'importance considérable que présente l'acide isolauronolique pour la détermination de la constitution de l'acide camphorique, m'a engagé à tenter de déterminer directement sa propre constitution.

J'ai montré récemment [*Bull. Soc. Chim.* (3), t. **19**, p. 277] que l'oxydation nitrique de l'acide isolauronolique donnait avec un excellent rendement d'acide αα-diméthylglutarique

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ CH^2 \diagup & & \diagdown CO^2H \\ | & & \\ CH^2 & \text{—} & CO^2H \end{array}$$

fait très important qui apporte un argument péremptoire en faveur de la formule que M. Bouveault [*Bull. Soc. Chim.* (3), t. **17**, p. 990] vient d'assigner à l'acide camphorique, et permet de rejeter avec certitude toute autre formule de structure.

L'oxydation chromique, que j'ai entreprise en même temps, m'a fourni des résultats qui, non seulement sont parfaitement d'accord avec le premier, mais permettent de déduire *directement* la consti-

pourrait être invoqué pour assigner au citronellol gauche pur un nom particulier, celui de rhodinol par exemple. Personnellement je n'y vois aucun intérêt, et je me déclare absolument porté à faire disparaître de la littérature chimique le nom de rhodinol qui est devenu inutile et qui pourrait causer des confusions.

La substitution du nom de rhodinol à celui de géraniol est d'autant moins admissible, que le nom de géraniol a été proposé par celui qui a découvert cet alcool, dont l'individualité chimique a été établie depuis plus de 27 ans; ce nom s'est d'ailleurs implanté complètement dans la littérature chimique. De plus, le nom de rhodinol fait suggérer, aux chimistes qui ne connaissent que de loin la chimie des dérivés terpényliques, l'idée absolument erronée que l'alcool en question constitue le parfum le plus important de l'essence de rose, ou même le principe aromatique essentiel des roses. Cette hypothèse est absolument fausse, M. R. Schmidt et moi l'avons déjà démontré une fois (*Ber.*, t. **29**, p. 924). L'odeur des roses n'est pas produite par un seul parfum, mais elle provient de toute une série de corps odorants : le géraniol, le citronellol gauche, les éthers de ces deux alcools, et peut-être encore d'autres parfums, en petite quantité, qui ont échappé jusqu'ici à l'attention des chimistes.

Le principe odorant des roses se rattache donc à la classe des parfums complexes.

tution de l'acide isolauronolique sans s'appuyer sur aucun des résultats déjà acquis.

Oxydation par le mélange chromique. — On place 15 gr. d'acide isolauronolique précipité et 100 gr. d'eau dans un ballon spacieux et on ajoute à cette bouillie, en plusieurs fois, un mélange formé par 35 gr. d'acide chromique, 50 gr. d'acide sulfurique et 100 gr. d'eau. La masse s'échauffe et il se développe immédiatement une odeur très pénétrante, rappelant celle de l'acétone ordinaire. J'ai tenté, mais en vain, de recueillir une quantité notable de ce produit odorant par entraînement à la vapeur d'eau. Je n'ai jamais pu en avoir suffisamment pour le caractériser (avec 200 gr. d'acide isolauronolique, on obtient environ 1 cc. de ce corps). Tout ce que j'en puis dire, c'est que c'est un liquide neutre, mobile, soluble dans l'eau, mais non en toutes proportions. Le sulfate de soude l'en sépare aisément. La solution aqueuse précipite avec la phénylhydrazine et l'acétate de semicarbazide.

Quoi qu'il en soit, en poursuivant l'oxydation par une très légère élévation de température, on arrive à la réduction complète de l'acide chromique employé; pendant la réaction, il se dégage constamment de l'acide carbonique; on filtre alors et on extrait à l'éther le produit de plusieurs opérations. L'extrait éthéré constitue un sirop épais d'odeur butyrique et qui ne cristallise pas par l'abandon pendant plusieurs mois dans le vide sec.

Voyant que je ne pouvais rien en tirer ainsi, je l'ai distillé dans le vide. Sous une pression de 16-17 mm., on perçoit un maximum très marqué entre 150 et 170°. Cette portion convenablement fractionnée donne une notable quantité d'un liquide bouillant vers 160° et qui se solidifie à la longue presque entièrement; les cristaux sont essorés et purifiés par cristallisation dans l'eau.

On obtient ainsi un acide très soluble dans l'eau d'où il peut cristalliser en très beaux prismes fusibles à 48°; il est également un peu soluble dans l'éther de pétrole; il fournit avec la solution aqueuse de phénylhydrazine un trouble causé par la formation de gouttelettes huileuses et donne la réaction de l'iodoforme caractéristique du groupement cétonique -$COCH^3$. Il répond à la formule $C^8H^{14}O^3$.

Analyse. — Matière, $0^{gr},2512$ — acide carbonique, $0^{gr},5595$ — eau, $0^{gr},198$ — soit en centièmes, trouvé : C, 60.74; H, 8.76 — calculé pour $C^8H^{14}O^3$: C, 60.75; H, 8.86.

Un titrage alcalimétrique donne les résultats suivants : matière, $0^{gr},3235$ — nombre de centimètres cubes de soude décinormale

pour arriver à la neutralité, 19^{cc},9 — poids moléculaire trouvé : 162.5 — poids moléculaire calculé pour $C^6H^{12}O^3$: 158.

Ces déterminations n'éclairant pas l'état de la question d'une manière notable, j'ai oxydé cet acide par le brome et la soude dans l'espoir de retomber sur un acide bibasique en C^7 connu.

On dissout l'acide dans un fort excès de soude et on ajoute du brome goutte à goutte jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de trouble dû à la formation de bromoforme. La solution doit être assez alcaline pour rester incolore. On décante le bromoforme produit et on enlève ce qui reste en suspension avec de l'éther. On ajoute ensuite du bisulfite de soude pour détruire l'hypobromite et, après avoir acidulé par l'acide sulfurique étendu, on extrait un assez grand nombre de fois à l'éther. L'éther est évaporé et on fait cristalliser le résidu dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On obtient ainsi, après plusieurs cristallisations, un acide fusible à 83°,5 et que j'ai identifié complètement avec l'acide αα-diméthylglutarique, de la même façon que pour le produit d'oxydation nitrique. Je crois inutile de rappeler le procédé suivi [voir *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **19**, p. 277].

L'acide $C^8H^{14}O^3$ est donc identique avec l'acide diméthylhexanonoïque

```
CH3  CH3
   \/
    C
CH2/ \CO-CH3
 |
CH2-----CO2H
```

que M. Tiemann a découvert dans l'oxydation de l'acide β-campholénique, de l'isophorone du camphre, de l'acide campholénoxydique (1), et qu'il a également transformé en acide αα-diméthylglutanique par le brome et la soude.

L'acide isolauronolique répondant à la formule $C^9H^{14}O^2$, il est aisé de voir qu'il n'y a que deux acides de cette formule qui, par oxydation, peuvent donner l'acide diméthylhexanonoïque.

C'est l'acide qui serait représenté par le schéma

```
            CH3  CH3
               \/
                C
            CH2/ \C-CH3            (I)
             |    ||
CO2H.(CH)--------CH
```

(1) TIEMANN, *D. ch. G.*, t. **30**, p. **242** et **404**.

ou bien par celui-ci

```
   CH3  CH3
     \  /
      C
CH2 /   \ C-CH3
   |     ||              (II)
CH2 ——— C-CO2H
```

Or, l'acide isolauronolique est inactif (1); la formule (I), qui le montre comme actif par le carbone encadré, doit donc être rejetée et il ne reste plus que la formule (II) qui explique parfaitement sa transformation en acide diméthylhexanonoïque et son inactivité optique.

Conclusion. — Il résulte de ce qui vient d'être exposé que la constitution de l'acide isolauronolique doit être regardée, dès à présent, comme fixée avec la *plus absolue certitude;* c'est l'acide diméthyl-1.1-méthyl-2-cyclopentène-Δ_2-méthyloïque-3.

```
   CH3  CH3
     \  /
      C
CH2 /5  1  2\ C-CH3    (β)
   |        ||
CH2 4 ——— 3 C-CO2H     (α)
```

Or l'acide isolauronolique, corps incomplet et inactif, provient de l'acide camphorique, qui est actif et dans lequel tout le monde s'accorde à reconnaître la présence de deux carbones asymétriques. Il en résulte de toute évidence que, dans l'acide isolauronolique, la double liaison réunit les deux carbones asymétriques qui préexistaient dans l'acide camphorique.

Comme on a la relation $C^{10}H^{16}O^4 = C^9H^{14}O^2 + CO + H^2O$, il s'ensuit que l'oxyde de carbone doit provenir du second carboxyle. Ce second carboxyle doit être lié au carbone β, pour satisfaire à la condition que ce carbone soit asymétrique. L'acide camphorique doit donc être représenté par le schéma

```
   CH3  CH3
     \  /
      C
CH2 /   \ C < CH3
   |      |   CO2H        (III)
CH2 ——— CH-CO2H
```

(1) On peut objecter que, dans la préparation de l'acide isolauronolique, le chlorure d'aluminium a pu produire une racémisation, car il est coutumier du

identique avec celui que M. Bouveault a déduit de considérations toutes différentes.

Du reste, à partir de l'acide isolauronolique, les méthodes ne manquent pas pour revenir à l'acide camphorique. Il suffit, par exemple, de se reporter aux travaux de M. Noyes, pour retomber aisément sur la formule (III); je ne recommencerai pas ce raisonnement qui a été fort clairement exposé par M. Bouveault [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 990]. J'ai tenu néanmoins à exposer cette manière de résoudre la question, sans m'appuyer sur aucune expérience antérieure. Le raisonnement que j'ai suivi n'a pas la rigueur de celui qu'a employé M. Bouveault; cependant je ne vois pas pour le moment quelle objection on pourrait lui opposer.

Ce qui se dégage de tout ceci, c'est que, en suivant des voies absolument différentes, on arrive au même schéma pour représenter l'acide camphorique.

Les dernières hésitations s'évanouiront devant la synthèse. Malheureusement, la réalisation de cette dernière est hérissée des plus grandes difficultés, les réactions d'enchaînement actuellement connues échouant systématiquement, mais je ne doute pas qu'elle ne vienne bientôt confirmer les vues que nous venons d'exposer.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 127. — Sur l'absinthine; par M. Paul BOURCET.

L'absinthine, depuis qu'elle fut extraite pour la première fois par Braconnot de la grande absinthe (*Artemisia absinthium*, Linné), a été l'objet des recherches d'un grand nombre de savants (1). Le désaccord qui règne entre les formules attribuées à ce glucoside m'a fait reprendre son étude en partant d'un produit cristallisé et bien pur.

L'absinthine pure et cristallisée a été obtenue pour la première fois et seulement par M. Duquesnel (*Bull. de thérapeutique*, t. **107**, p. 438). Je l'ai obtenue à mon tour, mais en suivant une autre méthode que je vais indiquer.

fait; mais il n'en est rien, car l'acide phényldihydo-isolauronolique obtenu dans une réaction absolument analogue a conservé le pouvoir rotatoire, ce qui est parfaitement conforme à la formule que j'en ai donné récemment.

(1) Voir à ce sujet : MEIN, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **8**, p. 61; RIGHINI, *Journal de chimie médicale*, t. **19**, p. 583; LÜCK, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **54**, p. 112, et t. **78**, p. 87; KROMAYER, *Arch. d. Pharm.*, 2ᵉ série, t. **108**, p. 129; ROUX, *Beckurts pharmazeutisches Jahresbericht*, 1885, p. 51; A. H. HALLEN, *The Analyst*, 1887, p. 107; ROUX, *Bull. de thérapeutique*, t. **107**, p. 438; O. SENGER, *Arch. d. Pharm.*, t. **230**, p. 94.

Des feuilles sèches de grande absinthe sont grossièrement pulvérisées et épuisées par l'éther. On obtient par évaporation du dissolvant un extrait visqueux qu'on épuise par le chloroforme après l'avoir mélangé à 2 fois son poids de sable ou de laine de verre. Le chloroforme décanté, filtré et évaporé, laisse un résidu verdâtre qu'on dissout dans l'alcool. La solution est ensuite additionnée d'acétate neutre de plomb en solution alcoolique ; tant qu'il se forme un précipité, on filtre. L'excès de plomb est précipité par un très faible excès d'acide sulfurique qu'on élimine par de l'eau de baryte employée en quantité juste nécessaire; un courant de gaz carbonique précipite l'excès de baryte s'il y en a. On obtient après filtration une solution jaune clair qu'on agite et laisse digérer plusieurs jours avec de l'alumine pure en gelée. Après filtration et évaporation de l'alcool, il reste de l'absinthine sous forme d'une matière résineuse, dure, se pulvérisant facilement en donnant une poudre à peine teintée en jaune paille très clair.

Dans ces conditions, l'absinthine, déjà bien pure, contient encore des traces d'une substance résineuse qui l'empêche de cristalliser. Pour achever sa purification, on la dissout dans de l'alcool à 90° et on soumet la solution à la précipitation fractionnée par l'eau salée. Les premiers précipités contiennent la matière résineuse, les derniers sont formés d'absinthine pure en poudre blanche. Cette poudre desséchée dans le vide est reprise par l'alcool absolu qui élimine le peu de chlorure de sodium entraîné, et on ajoute à la solution alcoolique de l'eau distillée jusqu'à ce qu'on obtienne un léger louche ne disparaissant plus par agitation, puis on abandonne la solution sous une cloche en présence d'acide sulfurique dans un lieu frais. Au bout d'un temps très long, souvent de plusieurs mois, il se forme dans la liqueur de fins cristaux blancs, soyeux, qu'on lave avec de l'alcool étendu et refroidi et qu'on dessèche. La préparation ainsi conduite donne un rendement très faible.

Ainsi obtenue, l'absinthine est un corps blanc, inodore, d'une amertume extrême et persistante, cristallisant en très fines aiguilles prismatiques. Elle fond à +68°, des traces d'impuretés abaissent son point de fusion à 65-66.

L'absinthine est un glucoside qui ne contient pas d'azote.

L'analyse de ce corps a fourni les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Carbone............	67.83	67.85	67.83	67.85	67.83
Hydrogène...........	7.82	7.83	7.82	7.84	7.82
Oxygène (par diff.)....	24.35	24.32	24.35	24.32	24.33

Ces résultats conduisent à la formule $C^{15}H^{20}O^{4}$, qui répond exactement à celle qu'a donnée O. Senger. La cryoscopie de l'absinthine dans l'acide acétique m'a donné, dans deux expériences, les chiffres 258 et 261 très voisins de celui de 264 que représente la formule $C^{15}H^{20}O^{4}$ doublée.

(Travail fait à l'École de pharmacie de Besançon, laboratoire des travaux pratiques.)

N° 128. — Méthode de dosage du perchlorate dans les nitrates de soude et de potasse; par MM. N. BLATTNER et J. BRASSEUR.

Dans leurs recherches, entreprises au laboratoire des établissements Kuhlmann, à Loos, sur la présence et l'influence du perchlorate dans les nitrates, MM. Blattner et Brasseur ont été amenés à chercher une méthode de dosage plus exacte et plus simple que celles actuellement connues.

Voici celle à laquelle ils se sont arrêtés :

On dose d'abord le chlore du chlorure de sodium par la méthode ordinaire.

D'autre part, on pèse 5 ou 10 gr. du nitrate à analyser, sec et finement pulvérisé, et on les mélange avec 8 ou 15 gr. de chaux pure (obtenue par calcination du carbonate de chaux précipité pur). Le mélange est introduit dans un creuset de platine ou de porcelaine, que l'on couvre et qu'on soumet pendant 15 minutes à la flamme d'un bec Bunsen. Après refroidissement, on fait tomber le contenu du creuset dans un vase à fond plat; on dissout dans l'acide nitrique dilué, exempt de chlore. Dans la solution, on dose le chlore, par le nitrate d'argent, soit en liquide acide d'après Volhard, soit en solution neutralisée par le carbonate de chaux, soit enfin par pesée du chlorure d'argent.

On obtient ainsi le chlore du chlorure, du chlorate (s'il y en a) et du perchlorate.

Par différence avec le premier résultat, on calcule la teneur en perchlorate.

Cette méthode, rapide et facile, ne laisse aucunement à désirer sous le rapport de l'exactitude. Voici quelques résultats de dosages faits sur des mélanges artificiels de nitrates de soude et de potasse purs avec diverses proportions connues de perchlorate de potasse.

Mélange à 1 0/0 de perchlorate............	1.010 %	
— à 2 0/0 —	2.026 et	2.012 %
— à 3 0/0 —	3.015	3.006 %

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Méthodes; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 561; 21.2.98). — Les corps destinés à subir la réaction sont placés dans l'espace annulaire séparant deux tubes de verre concentriques distants de 1 millimètre environ : c'est le dispositif que l'auteur a d'ailleurs employé depuis longtemps. Il s'est également servi de piles de plateaux et capsules minces de verre renfermant des solides ou des liquides, dont la face inférieure était garnie de feuilles métalliques, lesquelles communiquaient soit avec les pôles d'une pile, soit avec ceux d'une bobine d'induction. Les réactions étudiées ont été exercées entre gaz, liquides et solides.

La vitesse relative de chacune des actions, soit primitives, soit secondaires, joue un rôle essentiel jusqu'à obtention de l'équilibre final. Celui-ci s'établit alors entre les gaz qui subsistent et les produits non volatils liquides ou solides condensés à la surface intérieure des deux tubes concentriques ; aussi arrive-t-il qu'un système, soumis à l'action de l'effluve, dégage, pendant les premières heures de l'action, un volume gazeux considérable ; celui-ci diminuera ensuite, soit par l'effet des réactions qui s'exercent entre les produits qui ont pris naissance, soit par suite de l'action exercée entre ces produits et les substances primitives.

La vitesse des réactions, et même leur nature, dépendent de l'intensité des décharges électriques. Pour obtenir des résultats comparables entre eux, il faudra éviter la production d'étincelles intérieures capables de développer des actions pyrogénées.

Dans les réactions provoquées par l'effluve, il se produit un double mouvement : l'un de décomposition avec séparation d'hydrogène et de composés binaires les plus simples, l'autre de condensation ou de polymérisation avec formation de composés complexes de l'ordre le plus élevé. Ce double mouvement se retrouve également au début des actions pyrogénées à la condition de soustraire, par un refroidissement brusque, les produits aux décompositions totales qui résulteraient de l'action prolongée de hautes températures.

G. ANDRÉ.

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés organiques. Systèmes gazeux. Carbures d'hydrogène et azote; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 567; 21.2.98). — *Formène.* Après 24 heures d'effluve, ce gaz a perdu un peu plus de la moitié de son hydrogène, sa décomposition étant presque accomplie. Rapports exacts des éléments condensés $= C^{10}H^{18}$. — *Formène et azote*, 24 heures, volumes égaux. Les rapports des éléments condensés donnent : C^2H^3Az ou $C^8H^{12}Az^4$, c'est-à-dire une tétramine. Ce produit, solide, bleuit le papier de tournesol humide. — *Ethane.* 24 heures; perd un peu plus du tiers de son hydrogène. Rapports des éléments condensés : $C^{10}H^{18}$. — *Ethane et azote.* 24 heures, volumes égaux. Le produit condensé est analogue au dérivé du formène. — *Ethylène.* Diminue rapidement sous l'influence de l'effluve en donnant d'abord un liquide ; en même temps, il se forme un peu d'acétylène et d'éthane. Au bout de 24 heures, il ne restait pas d'acétylène. Rapports des produits condensés : $(C^8H^{14})^n$ environ. — *Ethylène et azote.* 24 heures, volumes égaux. Produit condensé semblable aux précédents, alcalin; rapports : $C^{16}H^{32}Az^4$. — *Acétylène.* Produits d'abord liquides, puis solides. — *Acétylène et azote.* Volumes égaux. Au bout de 24 heures, 100 vol. C^2H^2 ont absorbé 11 vol. 4 d'azote. Rapports : $C^{18}H^{18}Az^2$. — *Propylène.* Se condense rapidement en un liquide. Rapports des éléments condensés : $C^{15}H^{26}$, soit à peu près un polymère de l'allyle $(C^3H^5)^n$. Ce rapport est également voisin de la composition centésimale des carbures condensés qui dérivent du formène et de l'éthylène. — *Propylène et azote.* 24 heures, volumes égaux; à la fin de la réaction, ni acétylène, ni AzH^3, résine blanchâtre à réaction alcaline. Rapports des éléments condensés : $C^{15}H^{28}Az^4$. — *Triméthylène.* 24 heures, réaction plus lente qu'avec le propylène, avec formation d'un liquide analogue ; rapports des éléments condensés : $C^{15}H^{26}$. — *Triméthylène et azote.* 24 heures, volumes égaux. Au bout de 3 heures, le volume a diminué de moitié; puis, action plus lente, répondant à l'absorption de l'azote. Rapports des éléments condensés : $C^{15}H^{26}Az^4$, c'est-à-dire les mêmes qu'avec le propylène, sauf pour l'hydrogène. — *Allylène.* Condensation rapide, laisse seulement 3 centièmes d'hydrogène pur. Produit condensé à odeur empyreumatique tenace. Rapports voisins de $(C^{15}H^{19})^2$. — *Allylène et azote.* 24 heures, volumes égaux. Rapports des éléments dans le produit condensé : $C^{15}H^{20}Az^2$.

En résumé, sous l'influence de l'effluve, les carbures *acétyléniques* se changent en polymères condensés, sans perte notable d'hydrogène. Les carbures *éthyléniques* se polymérisent en perdant H;

il se forme des dérivés $(C^nH^{2n})^m$-H^2, $m = 4$ ou 5 (ou un multiple). Les carbures *forméniques* perdent en plus 2 atomes H par molécule. Tous les carbures étudiés fixent de l'azote et fournissent des composés alcalins de l'ordre des *polyamines*. Celles-ci sont des *tétramines* avec les carbures éthyléniques et forméniques, des *diamines* avec les carbures acétyléniques. G. ANDRÉ.

Actions chimiques de l'effluve électrique. Oxydes de carbone et azote. Systèmes gazeux; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 609; 28.2.98). — *Oxyde de carbone.* Soumis à l'influence de l'effluve, il donne un sous-oxyde C^4O^3. — *Oxyde de carbone et azote.* Volumes égaux, 12 heures, azote inaltéré. — *Oxyde de carbone et hydrogène.* Avec excès de H ($100CO + 244H^2$), tout l'oxyde disparaît en même temps qu'un volume sensiblement égal d'hydrogène. Pas de C^2H^2. Le produit condensé répond à la formule $(CH^2O)^n$ qui est celle d'un polymère de l'aldéhyde formique. — Avec excès de CO($100CO + 50.6H^2$), H disparaît, il reste 23 vol. 3 CO, pas de CO^2. Rapports des éléments condensés : $C^3H^4O^3$. La solution aqueuse de ce produit exerce des actions peu réductrices sur les métaux (tartrate cupro-potassique, $HgCl^2$, AzO^3Ag ammoniacal). — *Oxyde de carbone, hydrogène et azote* (1 vol. + 2 vol. + 1 vol.). Après 24 heures, il ne reste ni CO^2, ni CO, ni AzH^3, ni hydrocarbure. Rapports des éléments condensés : CH^3AzO ou $(CHO.AzH^2)^n$, amide dérivé de CH^2O. Avec les rapports gazeux 2 : 3 : 1, le rapport des éléments condensés a été $CO + 0.8AzH^3$ ou $C^5H^4Az^4O + 4H^2O$, c'est la formule de la *sarcine.* Si on tient compte de la condensation simultanée d'un excès de CO, rendue possible par l'insuffisance de l'hydrogène, ces rapports pourraient répondre à la relation plus simple $(CO.AzH^3)^n$ signalée plus haut. Le produit est un mélange de matières solubles dans l'eau dégageant AzH^3 par ébullition avec un alcali et d'une matière insoluble que la calcination décompose avec formation d'alcalis pyrogénés de l'ordre de la quinoléine.

Acide carbonique. L'auteur a montré antérieurement que CO^2, soumis à l'effluve pendant 12 heures, se décompose en donnant : un gaz à propriétés très oxydantes (acide percarbonique), de l'oxyde de carbone et du sous-oxyde, précédemment signalé. — $CO + H$(1 : 2). On obtient, comme rapports des éléments condensés, CH^4O^2 soit $(CH^2O)^n + nH^2O$. Le produit consiste en gouttelettes sirupeuses à odeur acétique. — $CO^2 + Az + H$(1 : 1 : 3), les rapports des éléments condensés sont : $CO^2H^{5.03}Az^{1.57}$ ou $4(CHO.AzH^3) + AzO^2AzH^4 + 2H^2O$, c'est-à-dire un mélange du

composé amidé que donne l'oxyde de carbone avec de l'azotite d'ammonium. — $CO^2 + Az + H$(1 : 1 : 2). Rapports des éléments condensés : $CH^{3.73}AzO^2$ ou $CH^{1.73}(AzH^2)O^2$, formule voisine de $COAzH^2.H^2O$. G. ANDRÉ.

Observations relatives à l'action de l'oxygène sur le sulfure de carbone et à l'influence chimique de la lumière. Travail préliminaire qui détermine les réactions; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 1060 ; 12.4.98). — L'oxydation de CS^2 est déterminée, à la temp. ordinaire, par l'énergie lumineuse ; la lumière diffuse ne donne lieu à aucun effet appréciable, même au bout d'une année. Une radiation lumineuse suffisamment intense, telle que celle de la lumière solaire, provoque le phénomène en quelques heures et même le provoque immédiatement. En effet, l'auteur montre que, si dans un grand ballon de 2 lit. 1/2 à 3 litres plein d'air on introduit un poids de CS^2 capable de se vaporiser entièrement dans la capacité du ballon et qu'on scelle celui-ci, on retrouve, au bout d'une année, l'air avec sa composition normale, le ballon ayant été disposé dans un endroit bien éclairé mais non atteint directement par les rayons solaires. Pas de soufre déposé sur les parois, pas de CO^2 formé. Dans un ballon disposé de même, mais éclairé *directement* par la lumière solaire, la composition du gaz, après une année, était la suivante :

CO^2	1.5
CS^2	8.5
CO	2.3
O	14.7
Az	72.0
Vapeur d'eau	1.0
	100.0

Une substance blanchâtre tapissait le ballon ; elle se dissout partiellement dans CS^2. On sait que le soufre dissous dans CS^2 se change, sous l'influence de la lumière, en soufre insoluble ; cette substance est ici mélangée avec un sous-sulfure de carbone brun, produit sous la même influence, aux dépens de CS^2 lui-même.

G. ANDRÉ.

Sur l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 1066 ; 12.4.98).— On sait que, dans le procédé de dosage de l'oxygène par le pyrogallate de potasse, il se produit une petite quantité d'oxyde de carbone. L'auteur, pour préciser les conditions de l'absorption de l'oxygène par le pyro-

gallate, opère soit avec des dissolutions étendues, soit saturées de pyrogallol et de potasse et même avec de la potasse solide. Il a employé ces deux composés dans des rapports équivalents exacts variant depuis 1/2 équivalent de potasse jusqu'à 3 et même au delà, soit à la temp. ordinaire, soit à une temp. supérieure. L'oxygène restant était dosé par le chlorure chromeux, l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide. — Les conclusions de ce travail sont les suivantes : pour n'obtenir que des doses de CO négligeables, l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse doit être effectuée en présence d'un notable excès de potasse et avec une dose de pyrogallol capable d'absorber, pour être saturée, 4 à 5 fois autant d'oxygène que le mélange mis en expérience en renferme. On prendra donc une solution très concentrée, employée sous un volume supérieur au vingtième du volume gazeux analysé à laquelle on ajoute, dans le tube à analyse, soit de la potasse en solution aqueuse saturée, soit, mieux encore, des pastilles de potasse solide. La même absorption d'oxygène a lieu, soit à 10°, soit à 60°; elle est encore la même depuis 1 jusqu'à 3 équivalents de potasse et plus; au-dessous de 1 équiv. elle est proportionnelle au poids de la potasse. Quand la réaction atteint sa limite, elle produit une fixation de 3 atomes d'oxygène, ce qui répond à la formule $C^6H^5KO^4$, ou, en supprimant le potassium, $C^6H^6O^6$.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air et dans le sang normal; L. de SAINT-MARTIN (*C. R.*, t. **126**, p. 1036 ; 4.4.98). — L'auteur estime que la critique que M. A. Gautier a faite de son procédé de dosage de l'oxyde de carbone au moyen du chlorure cuivreux n'est pas justifiée; M. Gautier dit que, l'acétylène se dissolvant dans Cu^2Cl^2 et, avec lui, d'autres hydrocarbures, on comptera comme oxyde de carbone les gaz qu'on extrait du réactif par le vide. M. de Saint-Martin a déjà insisté sur la nécessité de l'analyse eudiométrique des gaz ainsi extraits, de la lecture du volume après explosion et de la lecture après absorption de CO^2. L'emploi des formules eudiométriques empêche qu'il y ait à cet égard aucune confusion. Relativement au dosage de CO dans le sang, l'auteur a reconnu que le sang normal des animaux vivant à Paris, traité par les acides organiques, dégage une petite quantité de CO. Or ce gaz, ainsi que l'a reconnu l'auteur, ne provient pas d'une circonstance de l'analyse ; il préexiste bien dans le sang des animaux séjournant dans les grandes agglomérations urbaines.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 JUIN 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. URBAIN (Édouard), 16, rue du Champ-de-Mars;
M. ROSENBERG (Martin-A.), 18, rue du Chemin-de-Fer, à Arcueil.

Est proposé pour être membre résident :

M. LACOMBE (Henri), avenue du Marché, à Charenton, présenté par MM. FRIEDEL et URBAIN.

Est proposé pour être membre non résident :

M. DE KRUSZEWSKI (Casimir), chimiste des usines de Koulebaki, à Mouroin, gouvernement de Vladimir (Russie), présenté par MM. FRIEDEL et CHARON.

La Société a reçu :

Le *Bulletin de la Presse;*
Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, de Fernbach;
Le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale ;*
Le treizième fascicule du quatrième volume de l'*Handbuch der organischen Chemie*, de Beilstein.

M. RIBAN dépose, au nom de M. Mermet, un pli cacheté relatif à un feu grégeois susceptible de s'enflammer au contact de l'eau ou du sol humide.

M. RIBAN annonce, bien à regret, la démission de M. Wyrouboff comme membre du conseil.

M. Boudouard donne le résultat de ses recherches sur les terres yttriques extraites des sables monazités de la Caroline; il est arrivé à isoler une terre dont le poids atomique est voisin de 97. Il se propose de voir s'il est en présence d'un oxyde analogue à l'*oxyde de gadolinium* de Nordenskiöld, ou bien s'il a affaire à une terre nouvelle distincte de l'yttria.

Des fractionnements effectués sur des terres yttriques provenant de la gadolinite lui ont donné des résultats de même ordre.

MM. G. et E. Urbain indiquent, au sujet de la communication de M. Boudouard, dans quelles conditions ils ont obtenu de l'yttrium à oxyde complètement blanc, dont les sels ne présentent aucune absorption et dont ils ont trouvé le poids atomique égal à 88,8 dans deux séries d'expériences successives. Les eaux-mères de la cristallisation des éthylsulfates, ne présentant plus que l'absorption du nouvel erbium, ont été fractionnées par l'ammoniaque. Les dernières portions sont de l'yttrium; les portions suivantes, dont les oxydes sont roses, ont des poids atomiques croissants qui deviennent rapidement très élevés. Nulle portion intermédiaire n'a fourni de limite de fractionnement présentant quelque stabilité, à part les termes extrêmes.

MM. Urbain admettent que ces heureux résultats proviennent de l'absence du terbium et des terres holmiques dans le mélange qu'ils ont fractionné.

M. Blaise a fait réagir successivement sur le formiate d'éthyle l'éther bromo-isobutyrique et l'éther acétique en présence du zinc, mais il n'a pas obtenu l'éther αα-diméthyl-β-oxyglutarique qu'il cherchait. Il a obtenu ainsi l'éther tétraméthyl-β-oxyglutarique (Eb. 150-156° sous 18 mm.). L'acide correspondant fond à 169° et son dérivé acétylé à 171°; enfin l'anhydride acétylé fond à 90° et donne un dérivé phénylamidé fusible à 157°. L'acide oxytétraméthylglutarique réduit par l'acide iodhydrique donne l'acide tétraméthylglutarique fusible à 113°. Dans les produits supérieurs de rectification de l'éther obtenu on rencontre l'acide trimésique qui se forme par condensation de trois molécules d'aldéhyde acide malonique résultant de l'action de l'éther bromacétique sur le formiate d'éthyle.

M. Maquenne signale à la Société un perfectionnement qu'il a apporté à la méthode de dosage du glucose de MM. Lehmann et Riegler; ce perfectionnement consiste à traiter directement la

liqueur non filtrée, renfermant encore en suspension l'oxyde cuivreux, par un excès d'acide sulfurique (environ 10 grammes) et l'iodure de potassium. L'iode mis en liberté est ensuite dosé par l'hyposulfite de sodium, comme d'ordinaire.

La méthode est aussi exacte que celle de Lehmann et présente l'avantage d'être encore plus rapide : on détermine la quantité de glucose correspondante au volume d'hydrosulfite nécessaire à l'aide de tables de correspondance dressées comme celles d'Allihn.

M. Marie (Ch.) communique à la Société un procédé de dosage du phosphore dans des composés carbonés. La matière organique est brûlée en solution nitrique à chaud par le permanganate de potasse. Le bioxyde de manganèse précipité est redissous au moyen d'azotite de soude. On dose ensuite le phosphore dans la liqueur comme à l'ordinaire, par le molybdate et la mixture magnésienne. L'auteur cite les résultats très concordants qu'il a obtenus par cette méthode dans l'analyse de divers composés phosphorés.

M. Bertrand présente, au nom de M. Tapia, un mémoire sur l'essence colombienne de caparrapi. Cette essence qui exsude, à la suite d'incisions, du tronc d'un arbre de la famille des Laurinées, le *Nectandra caparrapi*, est principalement formée par un alcool sesquiterpénique, de formule $C^{15}H^{26}O$, se transformant avec facilité sous l'influence des agents de déshydratation en un carbure $C^{15}H^{24}$.

M. Tapia a pu extraire aussi de cette essence un acide cristallisable $C^{15}H^{26}O^{3}$, dont il a étudié divers sels, notamment ceux de fer, de calcium et d'argent.

MM. Flatau et Labbé exposent à la Société une nouvelle méthode de séparation quantitative du géraniol et du citronnellol dans les diverses essences de géranium et de rose, fondée sur l'insolubilité de l'éther géranyl-phtalique dans la ligroïne et la très facile solubilité de l'éther citronnellyl-phtalique dans le même solvant.

MM. Flatau et Labbé ont préparé de nouveaux dérivés du géraniol et du citronnellol, et ces alcools eux-mêmes à l'état de pureté.

Éther géranyl-phtalique	Fus. à 47°
Sel d'Ag de l'éther	138,8

Le géraniol, par saponification de cet éther, bout à 228°,2 sous 750 mm., à 122° sous 29 mm. ; $d = 0{,}8065$.

Le citronnellol bout à 221°,5 sous 755 mm.

Éther tétrabromogéranyl-phtalique...	Fus. à 114-115°	
Acétate de citronnellol..............	Éb. 172-173 sous	34^{mm}
Valérate de citronnellol.............	194-196	31
Caproate de citronnellol.............	168-170	33
Crotonate de citronnellol............	138-140	35
Valérate de géraniol.................	130-132	30

MM. Flatau et Labbé ont analysé les essences de citronnelle, géranium d'Inde, géranium Bourbon et mélisse. Ils y ont caractérisé par leur méthode :

1° Essence de géranium d'Inde...	80 0/0 alcools	63 0/0 géraniol 17 0/0 citronnellol
2° Essence de citronnelle.........	46 0/0 alcools	40 0/0 géraniol 6 0/0 citronnellol
3° Essence de géranium Bourbon.	85 0/0 alcools	75 0/0 citronnellol 10 0/0 géraniol
4° Essence de Mélisse	32 0/0 alcools	20 0/0 géraniol 12 0/0 linalol

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 129. — Spectres de dissociation des sels fondus, métalloïdes : carbone; par M. A. de GRAMONT.

Il est difficile d'obtenir, comme avec les métalloïdes précédemment étudiés, le spectre de lignes du carbone dans les sels fondus. Mais si le sel carboné fondu est éloigné de la flamme, les raies du carbone apparaissent ainsi que celles de l'air, et leur éclat semble s'accroître avec la longueur de l'étincelle, c'est-à-dire avec l'accroissement de la différence de potentiel.

Désireux cependant de maintenir très courte l'étincelle sur le sel fondu pour éviter ou diminuer le spectre de l'air, j'ai intercalé dans le circuit induit de la bobine un excitateur à écartement modifiable pour me permettre d'établir une suffisante différence de potentiel de décharge du condensateur, formé d'un nombre variable de bouteilles de Leyde.

En maintenant le sel fondu en fusion pâteuse, un peu au-dessus

de la flamme, on voit alors apparaître d'une manière très nette le spectre de lignes du carbone. Je l'ai comparé à celui du carbone libre, soit dans le graphite de Sibérie, soit dans le charbon de cornue, ce dernier, même après traitement aux acides, continuant d'ailleurs à donner de nombreuses raies dues à des impuretés (Ca, Ba, Fe...).

Le graphite de Sibérie de la mine Alibert, au contraire, n'a présenté que le spectre du carbone, spectre de lignes et bandes de Swan entremêlées, aussi bien dans l'air et l'acide carbonique parfaitement secs que dans l'hydrogène pur. D'autre part, je n'ai jamais trouvé trace des bandes de Swan dans les sels fondus, où les lignes du carbone seules étaient associées à celles du métal. Il m'a paru intéressant d'observer un spectre de bandes associé à un spectre de lignes dans des conditions électriques où jusqu'ici des spectres de dissociation seuls ont persisté.

Voici les lignes du carbone que j'ai obtenues dans les carbonates, mises en regard de celles que des expérimentateurs antérieurs ont obtenues avec du carbone libre.

	Carbone libre.				*Carbonates fondus.*		
	Angström et Thalèn.	*i.*	Eder et Valenta.	*i.*		*i.*	A. de Gramont.
C α	658.40	10	658.42	1	»	»	Non vue.
	657.85	12	657.87	1	657.85	7	Très bien marquée.
	569.51	6	Non photographiées.		»	»	Non vue.
Gr. I	566.19	6			566.22	3	Facilement visible.
	564.75	8			564.86	3	Facilement visible.
	563.96	2			564.10	2.5	Facilement visible.
	538.0	2	537.98	2	537.99	5	Assez bien marquée.
Gr. II	515.14	5	516.12	1	515.16	7	Très bien marquée.
	514.50	6	514.49	1	514.46	7	Très bien marquée.
	513.38	3	513.37	1	513.29	7	Très bien marquée.
	Non vue	»	455.63	1	»	»	Non vue.
C β	426.66	10	426.75	4	426.70	9	Forte, large, très diff.

Afin d'être certain de l'origine des raies, j'ai observé, dans l'hydrogène pur, l'étincelle condensée, sur les carbonates de lithium et de potassium fondus sur une spirale de platine rendue incandescente par un courant électrique, opérant ainsi à l'abri de tout gaz carboné. Je m'étais du reste assuré, dans les expériences antérieures, que l'étincelle produite au-dessus d'un brûleur de Bunsen ne donnait pas les lignes du carbone, en dehors des carbonates.

Les valeurs données dans le tableau ci-dessus ont été rapportées au spectre normal de Rowland. Les résultats de MM. Eder et

Valenta ont été obtenus par la photographie. Les intensités *i* sont évaluées pour 12 = max.

Le doublet rouge Cα est généralement donné comme de première importance; son origine paraît douteuse à Eder et Valenta. D'autre part, plusieurs auteurs, opérant avec une faible dispersion, ont pris pour sa composante la moins réfrangible la raie de l'hydrogène Hα 657.3 (C de Frauenhofer), dont il est difficile de se débarrasser. J'ai donc étudié cette partie du spectre avec un soin tout particulier, et en faisant usage d'un spectroscope très dispersif à quatre prismes du système Thollon. Soit avec le carbone pur, soit avec les carbonates fondus, cet instrument ne m'a permis de voir qu'une seule raie très bien marquée mais légèrement diffuse et non dédoublable. Elle correspond bien à la plus réfrangible du soi-disant doublet d'Angström. Je lui ai trouvé une valeur précise de 657.85 en prenant pour repères Hα 657.30 (Ames) et Li 670.82 (Kayser et Runge), le pointé réticulaire des trois raies étant mesuré dans le même spectre en tours et fractions de tour de la vis micrométrique de l'appareil. Je n'ai, d'autre part, jamais pu arriver à faire apparaître la raie 658.4, avec le carbone pur, divers milieux gazeux purs et secs, et en faisant varier les conditions expérimentales; je la considère donc comme étrangère au carbone.

Le groupe I est peu intense, mais la raie 537.99 et le groupe II sont vifs et brillants.

La grosse raie de l'indigo Cβ 426.70 est la plus forte et la plus caractéristique du carbone. L'accroissement de la condensation l'élargit énormément, la transformant même en une bande nébuleuse.

Toutes ces raies ont été observées, non seulement dans les carbonates alcalins, mais aussi dans les cyanures, les sulfocyanures et même avec les sulfocarbonates au-dessous de leur température de décomposition. J'ai même observé Cα, Cβ et le groupe II, en faisant éclater une étincelle très condensée entre deux perles de K^2CO^3 solidifiées sur deux fils de platine.

J'ai observé, enfin, dans le carbone libre, avec des milieux gazeux variés, une raie rouge très bien visible 609.70, dont l'origine me paraît incertaine, car elle est absente du spectre de dissociation des carbonates, et cependant sa présence est incontestable dans le graphite où aucune raie étrangère au carbone n'est apparue.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne. On trouvera des indications plus complètes sur le dispositif expérimental employé et sur la discussion des raies dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (19 et 26 juillet 1897).

N° 130. — Spectres de dissociation des sels fondus, métalloïdes : silicium ; par M. A. de GRAMONT.

Les silicates alcalins fondus donnent, au moyen du dispositif habituel, un très bon spectre du silicium, avec une condensation moyenne qui peut ne pas dépasser deux jarres (24 Dq). Voici les longueurs d'onde (Row[d]) que j'ai obtenues, soit avec les sels fondus, soit avec le silicium cristallisé, dans l'hydrogène pur.

Si α	636.97	Forte.
	634.22	Très forte.
Si β	597.89	Assez forte.
	596.03	Bien visible.
Si γ	506.00	Très forte.
	504.55	Très forte.
Si δ	457.57	Très faible.
	456.89	Assez bien visible.
	455.37	Bien visible.
Si ε	413.13	Assez fortes, très diff. et presque conf. en 1 bande 413.0.
	412.92	

Les groupes les plus vifs et les plus caractéristiques sont Siα dans le rouge, Siγ dans le vert, Siε dans le violet.

En recherchant Siγ, il y a lieu de se méfier de l'apparition possible de 506.04 du platine et de 504.57 de l'air. C'est pour éliminer cette dernière que j'ai étudié, dans l'hydrogène, l'étincelle du silicium. Ce doublet Siγ est d'ailleurs plus intense et d'aspect plus diffus que les raies correspondantes de l'air et du platine quand elles apparaissent avec le même dispositif.

Le groupe Siδ correspond à une bande vague (456.5) de M. Salet et que M. Lecoq de Boisbaudran a reconnu (1), comme moi, formée d'un triplet très net.

Les fluosilicates fournissent aussi de beaux spectres du silicium.

Les silicates naturels, et en général tous les minéraux non conducteurs contenant du silicium, réduits en poudre fine et fondus avec un carbonate alcalin, de préférence celui de lithium, donnent, par l'étincelle condensée, non seulement les raies du silicium, mais aussi les spectres de la plupart des corps qui y sont combinés.

On a là un nouveau procédé d'analyse des minéraux dont j'ai donné l'exposé et les principaux résultats dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (25 janvier 1897, 18 avril, 23 mai 1898) et dans le *Bulletin de la Société française de minéralogie* (2) (t. **21**, 1898).

(1) Communication particulière d'observations faites sur les composés haloïdes du silicium.

(2) Analyse spectrale des minéraux non conducteurs, par les sels fondus.

N° 131. — Action de quelques carbonates sur l'acétate chromeux; par M. G. BAUGÉ.

Dans une note ayant pour titre : « Sur un carbonate chromeux ammoniacal cristallisé » et publiée aux *Comptes rendus*, t. **122**, p. 474, nous avons démontré que, si l'on traitait une solution aqueuse d'un carbonate alcalin par l'acétate chromeux, on obtenait un carbonate double de protoxyde de chrome et d'alcali; nous avons pu préparer ensuite, par la même méthode, un carbonate double de protoxyde de chrome et de sodium (1).

Nous étudierons aujourd'hui l'action du carbonate de potassium, du carbonate de magnésium et des carbonates alcalino-terreux sur l'acétate chromeux.

Antérieurement, Henri Sainte-Claire Deville avait indiqué (2) qu'en faisant réagir une solution de bicarbonate, sesquicarbonate ou carbonate neutre alcalin sur un sel soluble métallique, on pouvait préparer ainsi des carbonates doubles.

Action du carbonate de potassium. — Le carbonate de potassium forme avec le carbonate chromeux deux composés : l'un jaune, l'autre rouge brun.

Préparation du sel jaune. — Dans le flacon tubulé de l'appareil déjà décrit (3), on fait arriver un courant d'acide carbonique, puis une certaine quantité d'acétate chromeux en suspension dans l'eau. Après repos, on décante la partie limpide et on la remplace par une solution au cinquième, dans l'eau bouillie, de carbonate de potassium. Par agitation, l'acétate chromeux se dissout, et il se précipite aussitôt une poudre jaune cristalline. La concentration ci-dessus est importante à observer, car avec des liqueurs plus riches en carbonate de potassium le sel se dépose trop lentement et avec des solutions plus étendues il reste complètement dissous.

Après décantation des eaux-mères, on lave le produit avec de l'eau bouillie froide, employée en petite quantité, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acétate de potassium, puis avec de l'alcool à 98°, et l'on continue jusqu'à ce que cet alcool sorte de l'appareil au même titre. Après une dernière décantation, on sèche le produit dans le flacon même, en plaçant ce dernier au-dessus d'un bain-marie contenant de l'eau en pleine ébullition.

(1) G. Baugé. Sur un carbonate double de soude et de protoxyde de chrome (*C. R.*, t. **125**, p. 1177).

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **33**, p. 75.

(3) *Loc. cit.*

On prépare aussi ce composé en faisant réagir sur l'acétate humide une solution tiède et saturée de bicarbonate de potassium. Dans ce cas, il y a une forte effervescence due au départ de la moitié de l'acide carbonique.

Propriétés. — Ce sel est une poudre de couleur jaune très voisine de celle de l'oxalate ferreux. Au microscope, il se présente sous la forme de prismes hexagonaux jaune citron.

Il est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune brun.

Les solutions ainsi obtenues déposent peu à peu le sel qu'elles renferment et se décolorent. Si l'on essaie de reprendre le dépôt par de l'eau bouillie, on voit que sa solubilité a beaucoup diminué et a pu même devenir nulle après quelques mois.

Indépendamment de cette polymérisation, certains agents, et en particulier le carbonate de potassium, ajoutés dans la solution de ce sel, en déterminent une précipitation partielle et même totale si l'addition en est suffisante.

Comme les composés correspondants de l'ammonium et du sodium, c'est un réducteur énergique. Il décompose l'eau avant la température de l'ébullition. Chauffé dans le vide ou dans un courant de gaz inerte, il jouit, de même que le sel jaune correspondant de sodium, de la propriété de devenir brun, puis de reprendre sa couleur primitive par le refroidissement; ce phénomène se poursuit jusque vers 280°, température à laquelle le sel se décompose.

Le chlore et l'hydrogène sulfuré l'attaquent à chaud en donnant les mêmes réactions que le sel jaune de sodium.

Stable pendant quelque temps dans l'air sec, il s'oxyde de suite dans l'air humide avec formation de sesquioxyde de chrome hydraté.

Chauffé à l'air, il fournit le chromate correspondant.

Enfin les acides étendus le dissolvent à l'abri de l'air en donnant des solutions bleues.

Analyse. — Calciné dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique, ce sel nous a fourni de l'eau et de l'acide carbonique. Dans le chromate de potassium qui forme le résidu, le chrome a été déterminé à l'état d'oxyde après précipitation par l'azote mercureux, puis la potasse sous forme de sulfate après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	I.	II.	Théorie.
CO^2	31.70	31.92	31.76
K	28.01	27.98	28.15
Cr	18.76	18.89	18.77
H^2O	9.70	9.91	9.74

On obtient le sel rouge, dont nous avons parlé précédemment, en plaçant, dans de l'eau bouillie, le sel jaune et en faisant traverser le tout par un courant prolongé d'acide carbonique. Le sel jaune se transforme peu à peu en un composé rouge brique.

Cette transformation s'effectue encore dans l'alcool à 60°. Malheureusement, l'attaque n'est que superficielle et le produit de l'action n'a pas une composition constante. Ce corps rouge peut être préparé directement en faisant agir, sur l'acétate chromeux humide, une solution au 1/30e de carbonate de potassium employée en quantité strictement nécessaire.

C'est, dans ce cas, un précipité rouge se détruisant partiellement par les lavages et dont l'analyse n'a pu être faite.

Ce sel, comme le précédent, décompose l'eau à 100°.

Action du carbonate de magnésium. — Si l'on met en contact d'acétate chromeux humide une solution saturée d'hydrocarbonate de magnésium, dans l'eau chargée d'acide carbonique, il y a réaction avec formation d'un corps rouge brun qui décompose l'eau à l'ébullition. L'analyse n'a pu en être faite, car, en même temps que le sel double se précipite, il y a dépôt de carbonate de magnésium, dont nous n'avons pu encore obtenir la séparation d'une manière satisfaisante.

Avec les carbonates alcalino-terreux, nous n'avons pu préparer de composés doubles.

En résumé, le carbonate chromeux forme, avec le carbonate potassique, un sel double de couleur jaune en cristaux bien nets auquel l'analyse assigne la formule

$$(CO^3K^2, CO^3Cr)^2, 3H^2O,$$

et un sel double cristallisé de couleur rouge à formule indéterminée.

Le carbonate de magnésium se combine au carbonate chromeux en donnant un composé rouge brun.

Les carbonates alcalino-terreux sont sans action.

(Travail fait au laboratoire des hautes études de M. Moissan, à l'École supérieure de pharmacie.)

N° 132. — Action de l'hexachloréthane sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium; par **M. A. MOUNEYRAT.**

Ayant trouvé de très bons procédés de préparation de l'hexachloréthane (CCl^3-CCl^3) (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **18**, p. 797), je me suis proposé d'examiner si, par la méthode de MM. Friedel

et Craft, on arriverait à remplacer tous les atomes de chlore de ce composé par des radicaux aromatiques; autrement dit, de vérifier si on tomberait sur l'hexaphényléthane $(C^6H^5)^3 \equiv C-C \equiv (C^6H^5)^3$ ou le

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C \end{array}$$

diphénylanthracène $C^6H^4 \langle \begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} \rangle C^6H^4$.

$$\begin{array}{c} C \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Dans un ballon bien sec, plongeant dans un bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascendant, j'ai placé 100 gr. d'hexachloréthane dissous dans 1000 cc. de benzène bien exempt de thiophène. A l'aide d'un tube à grand diamètre passant dans le bouchon, j'ai ajouté à la masse, par portions de 2 gr. environ à la fois, 100 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. A la température ordinaire, le dégagement de gaz chlorhydrique est presque insignifiant; il est nécessaire, pour avoir une marche régulière, de porter le ballon à 70-75° et d'agiter souvent. Dès les premières additions de chlorure d'aluminium, la masse brunit fortement; lorsque la quantité totale de ce corps a été introduite, le contenu du ballon est complètement noir. Afin de suivre la marche de la réaction, on recueille dans un matras à eau distillée, préalablement taré, l'acide chlorhydrique qui se dégage. On cesse de chauffer dès que ce matras a subi une augmentation de poids égale à 95 gr., c'est-à-dire lorsqu'on a recueilli la quantité d'HCl correspondant à l'équation :

$$CCl^3\text{-}CCl^3 + (C^6H^6)^6 = (C^6H^5)^3 \equiv C\text{-}C \equiv (C^6H^5)^3 + 6HCl.$$

La masse refroidie est alors jetée, par petites portions, dans l'eau chlorhydrique, lavée successivement à l'eau distillée, à la potasse, et enfin séchée.

On distille dans une cornue, d'abord au bain-marie ; lorsque le benzène est complètement séparé, on entoure la cornue d'une toile métallique et on chauffe avec précaution à feu nu.

Entre 100 et 200°, distille un liquide incolore qu'on recueille à part.

Entre 200 et 500°, passe une huile jaunâtre qui se prend immédiatement en masse par le refroidissement.

Le liquide recueilli entre 100 et 200° renferme une petite quantité d'hexachloréthane qui n'a pas réagi ; soumis à la distillation fractionnée, on arrive à isoler une petite quantité de liquide bouillant à 130° : c'est du chlorure de phényle (C^6H^5Cl).

Quant au produit jaune visqueux recueilli entre 200 et 500°, on le débarrasse de l'huile qui l'imprègne en l'étalant pendant quel-

que temps sur des plaques de porcelaine poreuse. Pour le purifier, on le fait cristalliser dans un mélange de benzène et d'alcool, puis on le sublime entre deux verres de montre. On obtient ainsi des lamelles douées d'une fluorescence violette très marquée; ces lamelles fondent à 213°; elles donnent, en solution benzénique avec l'acide picrique, des aiguilles rouges fondant à 170° ; avec la dinitroanthraquinone (réactif de Fritzche), elles fournissent des écailles violettes. 1 gr. de ce corps a été dissous dans 50 cc. d'acide acétique porté à l'ébullition et additionné de 15 gr. d'acide chromique dissous dans 20 cc. d'un mélange d'eau et d'acide acétique. Après une ébullition prolongée, la masse refroidie est jetée dans l'eau ; le précipité recueilli sur un filtre est successivement lavé à l'eau distillée, à la potasse chaude et à l'eau bouillante, puis séché à l'étuve. Le produit de cette oxydation fond à 273° : c'est de l'anthraquinone $C^6H^4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C^6H^4$.

On voit que, sous l'influence du chlorure d'aluminium, il y a eu réduction partielle de CCl^3-CCl^3 ; deux phénylènes (C^6H^4) se sont substitués à 4 atomes de chlore de CCl^3-CCl^3; les deux autres atomes d'halogène ont été remplacés par deux atomes d'hydrogène. L'équation suivante rend compte de cette explication :

$$C^6H^4H^2 + \begin{array}{c} C^6H^5 \\ H \\ Cl \\ | \\ Cl\text{-}C\text{-}Cl \\ | \\ Cl\text{-}C\text{-}Cl \\ | \\ Cl \\ H \\ C^6H^5 \end{array} + H^2C^6H^4 = C^6H^4\left\langle\begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array}\right\rangle C^6H^4 + (C^6H^5Cl)^2 + 4HCl.$$

En un mot, CCl^3-CCl^3 s'est comporté exactement comme l'aurait fait $CHCl^2$-$CHCl^2$. Ce fait n'est, du reste, pas isolé ; il se produit avec tous les composés dans lesquels le carbone se trouve en relation avec 4 radicaux d'un caractère négatif. C'est ainsi que MM. Friedel et Craft, cherchant à introduire des groupes phényles dans le tétrachlorure de carbone CCl^4, n'ont obtenu, en décomposant les produits de la réaction par l'eau, que du triphénylméthane $CH(C^6H^5)^3$ et non du tétraphénylméthane $C(C^6H^5)^4$, comme on aurait pu s'y attendre. Outre cette preuve donnée par ces deux savants, Delacre (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **13**, p. 859) a montré que CCl^3-$COCl$, agissant sur C^6H^6 en présence de $AlCl^3$, donne $CH(C^6H^5)^2$-COC^6H^5 et non $C(C^6H^5)^3COC^6H^5$.

Je ferai remarquer que dans l'expérience précédente les rendements en anthracène laissent à désirer.

N° 133. — Action du pentachloréthane (CCl^3-CCl^2H) **et du perchloréthène** (CCl^2=CCl^2) **sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium**; par **M. A. MOUNEYRAT.**

Comme dans l'expérience précédente, 150 gr. de pentachloréthane dissous dans 1,200 cc. de benzène sont portés, à l'aide d'un bain-marie, à la température de 70° et additionnés, par petites quantités, de 150 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. On chauffe jusqu'à ce qu'on ait recueilli 155 gr. d'HCl, c'est-à-dire la quantité correspondant à l'équation :

$$CCl^3\text{-}CCl^2H + (C^6H^6)^5 = (C^6H^5)^3{\equiv}C\text{-}C(C^6H^5)^2H + 5HCl.$$

A ce moment, la masse noirâtre est jetée dans l'eau chlorhydrique lavée à l'eau distillée, à la potasse, séchée au chlorure de calcium, enfin soumise au bain-marie, à la distillation. Lorsque le benzène est complètement chassé, on enlève le bain-marie et on distille à feu nu ; le thermomètre monte rapidement ; entre 250 et 370°, passe une grande quantité de liquide incolore se prenant en masse par le refroidissement. Au-dessus de 370° jusqu'à 500°, passe une huile jaune que l'on reçoit à part. Enfin, dans la cornue reste un résidu charbonneux qui, après refroidissement, ne cède rien aux dissolvants.

Le produit solide recueilli entre 250 et 370° est dissous à chaud dans l'acide acétique jusqu'à saturation. Après refroidissement et filtration, ce dissolvant laisse déposer de magnifiques aiguilles.

Ces aiguilles, essorées entre des doubles de papier buvard, fondent en tube capillaire à 92°; elles ne renferment pas de chlore; l'analyse donne : matière employée, 0gr,203; H^2O, 0gr,119; CO^2, 0gr,691 — soit en centièmes, trouvé : H, 6.54; C, 92.9 — théorie pour $C^{19}H^{16}$: H, 6.55; C, 93.4.

Le poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie à l'aide de l'acide acétique comme dissolvant, donne :

CH^3-CO^2H	58gr,19
Matière	2,02

Point de congélation de CH^3-CO^2H pur	14°22
— — tenant le corps en dissolution	13,68

d'où

	Trouvé.	Théorie pour $C^{19}H^{16}$.
$M = 39\frac{3,47}{0,54}$	250	244

Oxydation. — 2 gr. de ce corps dissous dans l'acide acétique et oxydés par l'acide chromique ne donnent ni fonction acétone, ni fonction aldéhyde, car le produit de l'oxydation ne se combine pas à la phénylhydrazine. Il fond à 150°, c'est le point de fusion du triphénylcarbinol $[(C^6H^5)^3{\equiv}COH]$.

Nitration. — 1gr,50 de ces aiguilles sont ajoutés par petites portions à 100 cc. d'acide azotique nitreux et abandonnés au repos jusqu'à dissolution complète, jetés alors dans l'eau, lavés, séchés, soumis à la cristallisation dans le benzène ; le dérivé nitré fond à 206-207°, point de fusion du trinitrotriphénylméthane $(AzO^2\text{-}C^6H^4)^3{\equiv}CH$.

Réduction. — Ce dernier dérivé nitré, réduit par l'hydrogène naissant (zinc + acide acétique), donne une amine qui se colore en rouge par exposition à l'air. Chauffée sur une lame de platine avec une goutte d'HCl, cette amine donne une belle coloration rouge de fuchsine.

Tous ces dérivés, ainsi que l'analyse, nous montrent nettement que nous avons affaire au triphénylméthane $(C^6H^5)^3{\equiv}CH$. Dans cette réaction assez singulière, on voit que le chlorure d'aluminium a complètement brisé le produit de la combinaison du pentachloréthane avec le benzène pour ne laisser que du triphénylméthane. Dans ce cas, le pentachloréthane s'est partiellement comporté comme l'aurait fait le chloroforme :

$$CHCl^3 + (C^6H^6)^3 = CH(C^6H^5)^3 + 3HCl.$$

Cette réaction nous montre encore une fois combien est, suivant les cas, variable l'action du $AlCl^3$ et combien il faut, dans diverses circonstances, se défier de son action.

Le produit recueilli entre 370 et 500° est essoré à l'aide de plaques de porcelaine, soumis à la cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool, enfin purifié par sublimation. Ce corps fond à 213° ; il donne, par le réactif de Fritzche, des écailles violettes ; soumis à l'oxydation (acide acétique + acide chromique), il se transforme en anthraquinone $C^6H^4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C^6H^4$. Ce corps est donc constitué par de l'anthracène. La formation est facile à concevoir. J'ai, en effet, démontré (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **19-20**, p. 182) que le pentachloréthane, sous l'influence du chlorure d'aluminium, se dédouble en acide chlorhydrique et perchloréthène :

$$CCl^3\text{-}CCl^2H = HCl + CCl^2{=}CCl^2.$$

Or, on sait que dans les synthèses effectuées par la méthode de

MM. Friedel et Craft les corps à double liaison éthylénique fixent deux atomes d'hydrogène et se comportent en définitive comme des corps saturés. Dans notre cas, $CCl^2=CCl^2$ a dû fixer deux atomes d'hydrogène pour donner $CHCl^2\text{-}CHCl^2$; ce dernier corps agissant dans ces conditions sur le benzène donne évidemment de l'anthracène :

$$C^6H^4H^2 + \begin{array}{c} Cl\text{-}CH\text{-}Cl \\ | \\ Cl\text{-}CH\text{-}Cl \end{array} + H^2C^6H^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array} \right\rangle C^6H^4 + 4HCl.$$

J'ai du reste vérifié cette hypothèse en étudiant, comme précédemment, le produit de l'action de 150 gr. de ($CCl^2=CCl^2$) sur 1,200 gr. de benzène en présence de 150 gr. de $AlCl^3$.

Dans cette réaction j'ai obtenu en assez grande quantité et uniquement de l'anthracène.

(Travaux faits au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 134. — Nouvelle synthèse de l'acide diméthyl-3.3-pentane-dioïque-1.5; par M. E.-E. BLAISE.

J'ai montré que les olides 1.4 à fonction olidique créée sur un atome de carbone tertiaire, chauffées avec le cyanure de potassium à 280°, donnent naissance, par suite d'une transformation moléculaire, à des nitriles acides de la série succinique. Pour arriver à la synthèse de l'acide diméthyl-2.2-pentanedioïque-1.5, le problème revenait donc à partir d'une olide à fonction primaire, telle que la suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C — CO \left\rangle \begin{array}{c} \\ O. \\ \end{array} \right. \quad \begin{array}{c} | \\ CH^2\text{-}CH^2 \end{array}$$

D'après un travail de MM. Fr. Fichter et A. Herbrand (*D. ch. G.*, t. **29**, p. 1192), l'anhydride pyrotartrique, réduit en liqueur acide par l'amalgame de sodium, fournit l'olide

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH — CO \\ \quad\;\; | \\ \quad CH^2\text{-}CH^2 \end{array} \!\!>O.$$

Je pouvais donc espérer obtenir la diméthyl-2.2-butanolide-1.4 par réduction de l'anhydride diméthyl-succinique dissymétrique. J'ai obtenu, en effet, une olide, mais celle-ci répond certainement à la constitution :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>\begin{array}{l} C — CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}CO \end{array} \!\!>O,$$

car, chauffée avec le cyanure de potassium, elle fournit exclusivement un nitrile acide correspondant à l'acide diméthyl-3.3-pentanedioïque-1.5 :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C\begin{matrix} -CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}CO \end{matrix}\!\!>O + KCAz = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C\begin{matrix} \text{-}CH^2\text{-}CAz \\ | \\ CH^2\text{-}CO^2K \end{matrix}.$$

La réduction porte donc, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, sur le carbonyle dérivé du carboxyle le moins acide.

Il est vraisemblable que l'anhydride pyrotartrique doit se composer de même. MM. Fichter et Herbrand ont établi la constitution de l'olide qu'ils ont obtenue en la réduisant par l'acide iodhydrique, ce qui, d'après ces auteurs, fournit l'acide méthyléthylacétique. Dans le cas où l'olide répondrait à la constitution :

$$CH^3\text{-}\begin{matrix} CH\text{-}CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}CO \end{matrix}\!\!>O,$$

on devrait obtenir l'acide isovalérique. Or, l'identification de ces deux acides est extrêmement délicate. Je me propose de vérifier la constitution de l'olide en la chauffant avec le cyanure de potassium; l'hydratation de l'acide nitrile formé donnera, soit l'acide 2-méthylpentanedioïque-1.5, soit l'acide 3-méthylpentanedioïque-1.5 qui sont faciles à différencier.

Partie expérimentale. — La réduction de l'anhydride diméthylsuccinique a été effectuée suivant les indications de MM. Fichter et Herbrand, mais le rendement obtenu n'a jamais dépassé 12 0/0. L'anhydride en solution éthérée est versé sur l'amalgame de sodium et on laisse tomber lentement sur le mélange de l'acide chlorhydrique étendu de son poids d'eau. L'éther est décanté, évaporé et le résidu neutralisé par le bicarbonate de potassium après ébullition en liqueur aqueuse. En épuisant à l'éther et évaporant ce solvant, on obtient l'olide. Celle-ci constitue un liquide incolore, à odeur douce, bouillant à 207-210°.

On place dans un tube, qu'on scelle ensuite, 12 gr. de cette olide et 8 gr. de cyanure de potassium, bien sec et finement pulvérisé. On chauffe à 275-280° pendant cinq heures au bain de nitrates. A l'ouverture du tube, on ne constate pas de pression; on en dissout le contenu dans l'eau et on épuise trois fois à l'éther pour éliminer l'olide qui n'a pas réagi. On sature alors la liqueur d'acide chlorhydrique, en la laissant s'échauffer. Quand le gaz se dégage abondamment, on ajoute un peu de noir animal et on évapore à sec. Le

résidu est soumis à un épuisement continu au moyen de l'éther. De la solution éthérée se déposent bientôt de longues aiguilles ; on distille la majeure partie de l'éther, on essore et on lave les cristaux avec un peu d'éther. Ces cristaux constituent l'amide acide

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C-CH^2-CO-AzH^2 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH^2-CO^2H$$

Cette amide se présente en aiguilles blanches, peu solubles dans l'éther et le benzène et fusibles à 146°. Elle distille à 268° sans perdre d'eau. On peut enfin la chauffer au bain-marie pendant plusieurs heures avec de l'acide chlorhydrique concentré sans lui faire subir la moindre hydratation. Par contre, elle est facilement hydratée avec dégagement de gaz ammoniac par les alcalis en solution aqueuse. Cette hydratation fournit l'acide 3.3-diméthylpentanedioïque-1.5, déjà obtenu par MM. Goodwin et Perkin (*Chem. Soc.*, p. 64, 1894) et par M. Auwers (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1130). Cet acide fond à 101-102°. Chauffé avec l'anhydride acétique, il donne un anhydride qu'on peut faire cristalliser facilement dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène et qui fond à 124°. Cet anhydride, traité par l'aniline, donne un dérivé phénylamidé, fusible à 134°

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C-CH^2-CO-AzH-C^6H^5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH^2-CO^2H$$

J'ai cherché, d'autre part, si la réaction n'avait pas donné naissance à un autre acide. Pour cela, l'éther mère de l'amide acide a été évaporé et le résidu hydraté par la potasse en solution aqueuse. On acidule ensuite par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec. Le résidu est soumis à un épuisement continu au moyen de l'éher. Ce solvant abandonne une huile qu'on chauffe avec du chlorure d'acétyle pour la transformer en anhydride. On distille ensuite et la totalité du produit passe entre 268 et 275°. L'anhydride distillé cristallise en masse ; on le dissout dans un peu de benzène et on le transforme en dérivé phénylamidé par addition d'aniline. Le produit obtenu a alors été soumis à des cristallisations fractionnées. Cette opération n'a fourni qu'un seul dérivé phénylamidé, fusible à 134° et qui correspond par conséquent à l'acide 3.3-diméthylpentanedioïque-1.5 :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C-CH^2-CO^2H \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH^2-CO^2H$$

Cet acide s'est donc formé seul dans la réaction, et l'olide d'où il dérive est un corps unique possédant bien la constitution :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C-CH^2\diagdown \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad >O. \\ \quad\quad CH^2\text{-}CO\diagup$$

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Friedel.)

N° 135. — Séparation des acides gras bibasiques de l'oxydation des graisses; par M. L. BOUVEAULT.

Ayant besoin d'une certaine quantité d'acide adipique pour des recherches synthétiques, je faisais part à M. Buisine, professeur à la Faculté des sciences de Lille, des difficultés que je rencontrais à me procurer cette matière première. M. Buisine se souvint alors d'avoir autrefois oxydé une quantité importante de graisses et d'en avoir extrait des acides bibasiques dont la purification n'avait pas été achevée; il voulut bien me donner la portion qui devait contenir l'acide adipique; je l'en remercie bien sincèrement.

Le mélange acide en question avait été recristallisé dans l'eau et s'était déposé sous forme de croûtes épaisses couvertes de petits mamelons blancs, formés d'acide succinique presque pur. Soumis à la distillation sèche, il fournissait de l'eau, près de la moitié de son poids d'anhydride succinique et des acides passant surtout de 300 à 320° en se décomposant un peu; il restait dans le ballon un faible résidu charbonneux et minéral.

J'ai pu séparer facilement l'acide succinique des autres acides bibasiques en le transformant en anhydride. Pour cela, je commençai à distiller le produit à la pression ordinaire; il passe un mélange d'eau et d'anhydride succinique que je recueille jusqu'à ce que le thermomètre marque 230°; à ce moment, tout l'acide succinique est passé à l'état d'anhydride, je continue alors la distillation sous une pression de 20 mm. A cette pression, l'anhydride succinique passe à 135°, tandis que le mélange des acides bibasiques bout de 210 à 225°; j'ai donc pu, après deux distillations, séparer complètement ces deux portions; la portion 150-200° est insignifiante. Cette distillation dans le vide est assez pénible, parce que tous ces composés ont des points de fusion assez élevés et ont la plus grande tendance à cristalliser dans les tubes abducteurs et à les boucher. Il est nécessaire de distiller avec deux becs, dont l'un chauffe le tube abducteur et même parfois le ballon récepteur.

J'ai ainsi obtenu environ 500 gr. d'anhydride succinique et

400 gr. d'un mélange d'acides bibasiques qui fondait de 120 à 135°. Ce produit, finement pulvérisé, fut épuisé à froid par l'éther qui en dissout environ le tiers. La partie insoluble, dont le point de fusion s'était élevé à 135-140°, a été purifiée par deux cristallisations dans l'eau bouillante. J'ai obtenu ainsi environ 160 gr. d'acide adipique qui fondait à 149°. J'ai constaté avec étonnement que cet acide, presque insoluble dans l'eau, est fortement déliquescent; il doit donc être conservé dans des flacons bien bouchés.

Les eaux-mères aqueuses concentrées, de même que la solution éthérée, ont cristallisé complètement en abandonnant un acide fondant peu nettement au-dessous de 100°, que j'ai fait recristalliser dans le benzène où il est très soluble à chaud et presque insoluble à froid; il m'est resté un résidu d'acide adipique complètement insoluble dans le benzène même bouillant.

Après plusieurs cristallisations dans le benzène, j'ai obtenu un acide pulvérulent, très blanc, fondant assez nettement à 86-89°. Ce point de fusion ne correspond à aucun des acides bibasiques normaux. Le point d'ébullition de ce produit est trop peu élevé pour qu'il puisse contenir des acides sébacique $C^{10}H^{18}O^4$ et azélaïque $C^9H^{16}O^4$; il ne contient pas non plus d'acide subérique $C^8H^{14}O^4$ qui est insoluble dans l'éther; il ne peut donc être formé que d'acides glutarique $C^5H^8O^4$ et pimélique $C^7H^{12}O^4$.

Laurent a obtenu dans l'oxydation des graisses un acide fondant à 134° ayant la composition de l'acide pimélique; d'autres chercheurs après lui obtinrent dans la même préparation des acides piméliques de points de fusion variés. Aerppe, qui reprit ces recherches, fit voir que tous ces soi-disant acides piméliques étaient constitués par des mélanges d'acides adipique et subérique; il en conclut que l'acide pimélique normal ne prenait pas naissance dans l'oxydation des graisses, affirmation qui n'a pas été contredite jusqu'ici [*Acta Societatis scientiarum fenicæ*, 1864, t. **8**; *Bull.* (2), t. **5**, p. 59].

Je conclus que le produit que j'avais entre les mains était formé d'acide glutarique impur, puisque l'acide glutarique fond à 97°,5. Ne pouvant réussir à élever son point de fusion par des cristallisations, je me décidai à l'analyser et j'obtins des chiffres intermédiaires entre ceux de l'acide pimélique et de l'acide adipique. Trouvé : C, 51,16; H, 7,31 — calculé pour $C^6H^{10}O^4$: C, 49,31; H, 6,85 — et pour $C^7H^{12}O^4$: C, 52,50; H, 7,50.

Le mélange ne pouvant contenir ni acide adipique, ni acide subérique, devait donc être formé d'acide pimélique et d'un peu d'acide glutarique.

L'acide pimélique normal a été découvert par Schorlemmer et Dale dans l'oxydation de la subérone ; ils l'ont caractérisé par un sel de calcium moins soluble à chaud qu'à froid.

Le glutarate de calcium étant très soluble dans l'eau, aussi bien à chaud qu'à froid, j'ai pu séparer aisément ces deux acides. Le produit est neutralisé exactement par le carbonate de sodium, puis le sel de sodium précipité par une solution concentrée de chlorure de calcium. Il se dépose presque aussitôt un sel de calcium cristallisé qui est du pimélate de calcium ; le liquide filtré porté à l'ébullition en abandonne une nouvelle quantité. Le premier dépôt, abandonné avec de l'eau froide, se dissout en partie, car la solution portée à l'ébullition précipite abondamment. Ce sel de calcium, décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant abandonne par refroidissement l'acide pimélique sous forme de petits cristaux durs et denses, fondant à 103°. Cet acide est notablement soluble dans l'eau, aussi faut-il avoir soin d'agiter ses eaux-mères avec de l'éther ; comme il n'est pas très soluble dans l'éther, il est nécessaire de faire au moins 5 agitations pour n'en point perdre.

L'acide pimélique ainsi obtenu est tout à fait pur. Trouvé : C, 52,29 ; H, 7,63 — calculé pour $C^7H^{10}O^4$: C, 52,50 ; H, 7,50, il est identique à celui obtenu par Schorlemmer et Dale.

Le glutarate de calcium est resté dans les eaux-mères ; il est facile d'en retirer l'acide par acidification et agitation à l'éther ; il y en avait beaucoup moins que d'acide pimélique, ce qui s'explique par ce fait que le produit examiné avait déjà subi une cristallisation dans l'eau ; la plupart de l'acide glutarique était resté dans les eaux-mères.

L'affirmation d'Arppe, relativement à l'absence de l'acide pimélique dans les produits d'oxydation nitrique des graisses, est donc inexacte ; tous les acides normaux, depuis l'acide succinique jusqu'à l'acide sébacique, s'y rencontrent en quantité variable.

M. Noerdlinger a extrait une petite quantité d'acide pimélique du produit de l'oxydation nitrique de l'acide myristique de la graisse de bicutyba, mais il a employé un procédé très laborieux, basé exclusivement sur la cristallisation fractionnée, et qui ne peut être qualifié de méthode de séparation (H. Noerdlinger, *D. ch. G.*, t. **19**, p. 1893 ; *Bull.*, t. **47**, p. 579).

Au contraire, la méthode que j'ai employée est simple et rapide. Elle peut se résumer ainsi :

1° Ebullition à la pression ordinaire pour transformer l'acide succinique en anhydride ;

2° Rectification dans le vide pour séparer cet anhydride des acides glutarique, adipique et imélique;

3° Traitement du mélange des trois acides par l'éther qui laisse un mélange d'acide pimélique et adipique;

4° Cristallisation dans l'eau qui fournit l'acide adipique pur et laisse l'acide pimélique dans les eaux-mères;

5° Transformation en sel de calcium de l'acide soluble dans l'éther et des eaux-mères aqueuses qui fournit le pimélate peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'eau bouillante et le glutarate très soluble.

N° 136. — Constitution des acides campholéniques et de leurs dérivés; par M. L. BOUVEAULT.

L'action des déshydratants faibles transforme la camphoroxime en nitrile α-campholénique, ce que j'exprime par l'équation :

$$\begin{array}{l} CH^3\ \ CH^3 \\ \quad\ \ \diagdown\ \diagup \\ \quad\quad C \qquad CH^3 \\ \quad \diagup\ \diagdown\quad \diagup \\ CH^2 \quad C — C{=}AzOH \\ | \qquad\ \ | \qquad | \\ CH^2 — CH — CH^2 \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} CH^3\ \ CH^3 \\ \quad\ \ \diagdown\ \diagup \\ \quad\quad C \qquad CH^2 \\ \quad \diagup\ \diagdown\quad /\!/ \\ CH^2 \quad C \qquad CAz \\ | \qquad\ \ | \qquad | \\ CH^2 — CH — CH^2 \end{array}$$

Cette formule contient un atome de carbone asymétrique, ce qui s'accorde avec l'activité optique de ce nitrile et de l'acide correspondant.

L'acide α-campholénique se transforme par les acides concentrés en un acide isomère, qui a été décrit par M. Béhal, l'acide β-campholénique. Cette isomérisation s'explique pour le mieux par une hydratation suivie de déshydratation :

$$\begin{array}{l} CH^3\ \ CH^3 \\ \quad\ \ \diagdown\ \diagup \\ \quad\quad C \qquad CH^2 \\ \quad \diagup\ \diagdown\quad /\!/ \\ CH^2 \quad C \qquad CO^2H \\ | \qquad\ \ | \qquad | \\ CH^2 — CH — CH^2 \end{array} + H^2O = \begin{array}{l} CH^3\ \ CH^3 \\ \quad\ \ \diagdown\ \diagup \\ \quad\quad C \qquad CH^3 \\ \quad \diagup\ \diagdown\quad \diagup \\ CH^2 \quad C(OH) \quad CO^2H \\ | \qquad\ \ | \qquad\quad | \\ CH^2 — CH ——— CH^3 \end{array}$$

$$= H^2O + \begin{array}{l} CH^3\ \ CH^3 \\ \quad\ \ \diagdown\ \diagup \\ \quad\quad C \qquad CH^3 \\ \quad \diagup\ \diagdown\quad \diagup \\ CH^2 \quad C \qquad CO^2H \\ | \qquad\ \ \| \qquad | \\ CH^2 — C —— CH^3 \end{array}$$

Acide β-campholénique.

La déshydratation peut se faire également en donnant naissance à une lactone :

```
CH³  CH³                                   CH³  CH³
  \  /                                       \  /
   C     CH³                                  C     CH³
  / \   /                                    / \   /
CH²   C(OH)    CO²H                        CH²   C—O—CO
|     |        |          = H²O +          |     |    |
CH²———CH———————CH²                         CH²———CH———CH²
```

La formule de l'acide β-campholénique ne contient pas d'atome de carbone asymétrique, ce qui explique l'inactivité de cet acide.

Quant à la lactone, elle doit constituer un composé racémique; son inactivité est sans doute due à ce que sa formation est précédée de celle de l'acide β-campholénique.

Je vais montrer que les réactions, et en particulier l'oxydation de ces deux acides et de la lactone correspondante, s'accordent avec les formules que je viens de proposer.

Acide β-campholénique.— En chauffant cet acide avec du brome en tube scellé, MM. Guerbet et Béhal (*C. R.*, t. **122**, p. 1493) lui ont enlevé 4 atomes d'hydrogène et l'ont transformé en acide m.-xylyl-p.-acétique; cette transformation, calquée sur celle du campholène en pseudocumène, s'exprime par le schéma :

```
      CH³                            CH³
      |                              |
      C—                             C
     / \                            / \\
  CH²   CH³                       CH    CH
  |     |            = H⁴ +       ||    |
  CH²   C-CH³                     CH    C-CH³
     \ //                            \ //
      C                               C
      |                               |
      CH²-CO²H                        CH²-CO²H
```

L'oxydation surtout va nous fournir une riche provision de faits extrêmement probants. Le permanganate de potassium a fourni à M. Tiemann (*D. ch. G.*, t. **30**, p. 248) un acide dihydroxylé qui doit avoir pour constitution :

```
CH³  CH³
  \  /
   C     CH³
  / \   /
CH²   C(OH)    CO²H
|     |        |
CH²———C(OH)————CH²
```

L'oxydation poussée plus loin ouvre la chaine pour donner l'acide

CH^3 CH^3
C CH^3
CH^2 CO CO^2H
CH^2—CO—CH^2

mais cet acide est un dérivé δ-cétonique qui, comme nous l'avons déjà constaté dans l'oxydation de l'acide isolauronolique, se déshydrate en fournissant un dérivé hydroaromatique :

CH^3 CH^3 / C / CH^2 CO-CH^3 / CH^2-CO^2H / CO $= H^2O +$ CH^3 CH^3 / C / CH^2 C-CH^3 / CH^2 C-CO^2H / CO

Ce nouvel acide perd très facilement CO^2 et donne une acétone que M. Tiemann nomme *isophorone du camphre* et à laquelle il assigne précisément cette même constitution :

CH^3 CH^3
C
CH^2 C-CH^3
CH^2 CH
CO

qu'il établit par l'étude de ses produits d'oxydation.

En oxydant avec ménagement l'acide β-dihydroxycampholénique avec le mélange chromique, M. Tiemann a obtenu l'acide diméthyl-4-hexanone-5-oïque CH^3-CO-C(CH^3)$_2$-CH^2-CH^2-CO^2H dont la constitu-

tion est établie par sa transformation en acide α-diméthylglutarique. J'exprimerai cette oxydation par le schéma :

$$
\begin{array}{l}
CH^3 \quad CH^3 \\
\quad \diagdown \diagup \\
\quad\ C \qquad CH^3 \\
\ \diagup \ \diagdown \ \diagup \\
CH^2 \quad C(OH) \\
| \qquad\quad | \\
CH^2—C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO^2H
\end{array}
+ O^4 =
\begin{array}{l}
CH^3 \quad CH^3 \\
\quad \diagdown \diagup \\
\quad\ C \qquad CH^3 \\
\ \diagup \ \diagdown \ \diagup \\
CH^2 \quad CO \\
| \\
CH^2—CO^2H + CO^2H\text{-}CO^2H
\end{array}
+ H^2O
$$

En oxydant l'acide β-campholénique avec l'acide nitrique, M. Béhal a obtenu directement les acides diméthylglutarique et diméthylsuccinique, produits d'oxydation du précédent.

Quant à l'acide isocamphoronique que l'on obtient dans cette oxydation, il provient de ce qu'une partie de cet acide est transformée par l'acide nitrique en la lactone et c'est cette lactone qui lui donne naissance.

De toutes ces expériences, il résulte qu'il y a le même rapport entre l'acide isolauronolique et l'acide β-campholénique qu'entre l'acide benzoïque et l'acide phénylacétique. De la formule de l'acide β-campholénique résulte celle du campholène qu'on obtient plus aisément par sa distillation avec un peu de sodium (Béhal) :

$$
\begin{array}{l}
CH^3 \quad CH^3 \\
\quad \diagdown \diagup \\
\quad\ C \qquad CH^3 \\
\ \diagup \ \diagdown \ \diagup \\
CH^2 \quad C \\
| \qquad\quad \| \\
CH^2—C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H
\end{array}
= CO^2 +
\begin{array}{l}
CH^3 \quad CH^3 \\
\quad \diagdown \diagup \\
\quad\ C \qquad CH^3 \\
\ \diagup \ \diagdown \ \diagup \\
CH^2 \quad C \\
| \qquad\quad \| \\
CH^2—C\text{-}CH^3
\end{array}
$$

On voit que cet hydrocarbure est en effet identique à celui que l'on obtient à l'aide de l'acide campholique.

Acide α-campholénique. — L'étude des produits d'oxydation de l'acide α-campholénique est beaucoup plus compliquée que celle des produits d'oxydation de l'acide isomère. On ne peut comprendre leur filiation qu'en admettant des migrations parfois fort inattendues.

Le permanganate donne d'abord naissance à un acide dihydroxylé qui sera pour nous :

$$
\begin{array}{l}
CH^3 \quad CH^3 \\
\quad \diagdown \diagup \\
\quad\ C \qquad CH^2OH \\
\ \diagup \ \diagdown \ \diagup \\
CH^2 \quad C(OH) \\
| \qquad\quad | \\
CH^2—CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H
\end{array}
$$

Tandis que l'isomère de cet acide, obtenu à l'aide de l'acide β-campholénique, est très stable et peut être sublimé, celui-ci, au contact de l'acide sulfurique étendu ou à la distillation sèche, perd une molécule d'eau et se transforme en acide pinonique identique, au pouvoir rotatoire près, à celui que l'on obtient à l'aide du pinène.

M. Wagner a proposé pour le pinène la constitution :

```
            CH³
            |
            C
          /   \\
       CH       CH
       | \       |
       |  C<CH³  |
       |   |CH³  |
      CH²  |    CH²
         \ |   /
           CH
```

que je crois exacte; M. V. Bœyer en a conclu pour l'acide pinonique la formule :

```
            CH³
            |
            CO
          /
       CH        CO²H
       | \        |
       |  C<CH³   |
       |   |CH³   |
      CH²  |     CH²
         \ |    /
           CH
```

qui rend compte de toutes ses réactions et de celles de ses produits de destruction méthodique.

Le groupement CH^2OH-C(OH)< doit avoir tendance à se déshydrater pour donner CH^3-CO- (on sait, en effet, que l'acide glycérique se transforme par distillation en acide pyruvique); mais il ne peut réaliser cette tranformation qu'en empruntant un atome d'hydrogène à un groupe voisin. De plus, l'atome de carbone, uni à l'oxhydrile tertiaire, supportant maintenant un carbonyle, ne peut plus faire partie d'une chaîne fermée, la chaîne s'ouvrira donc; il en résultera que deux atomes de carbone auront une atomicité

libre que je représenterai chacune par un petit trait. On aura, en effet :

$= H^2O +$

La molécule ainsi disloquée reprend son équilibre par une transposition moléculaire assez simple :

$=$

Cet acide dioxydihydrocampholénique, comme aussi l'acide pinonique, sont oxydés par le mélange chromique en acide isocétocamphorique, aisément décomposé par l'hypobromite de sodium en bromoforme et acide isocamphoronique. Ces deux acides sont dénués de pouvoir rotatoire.

La transformation de l'acide isocamphoronique en oxyde de carbone et acide terpénylique au moyen de l'acide sulfurique concentré établit la constitution que lui donne M. Tiemann :

$= H^2O + CO +$

Acide isocamphoronique. Acide terpénylique.

L'acide isocétocamphorique, possédant par suite de son inactivité optique une formule symétrique, ne pourra être que :

Sa formation, à l'aide de l'acide pinonique, ne peut s'expliquer qu'à l'aide d'une nouvelle migration :

En résumé, l'acide dioxydihydro-α-campholénique peut très aisément être transformé en les trois composés suivants :

Acide pinonique. Méthylcétone de l'acide homoterpénylique. Acide isocétocamphorique.

dont les formules de constitution semblent parfaitement établies et sont généralement admises. Les molécules de ces trois corps sont extrêmement différentes ; il est donc impossible de comprendre

leur formation à l'aide de notre acide sans des migrations assez compliquées dont nous croyons avoir exposé le mécanisme d'une façon satisfaisante. Je ferai remarquer d'ailleurs que les corps qui subissent ces migrations sont des composés compliqués à chaînes pentagonales ou quadrilatères dont les réactions nous sont encore totalement inconnues. On peut même espérer que ces diverses migrations, une fois généralisées et systématisées, nous fourniront de nouveaux et très importants procédés de synthèse.

M. A. v. Bæyer a obtenu, en même temps que l'acide pinonique, un acide qui n'en diffère que par le changement du groupe $COCH^3$ en $CO-CO^2H$. Cet acide subit très aisément les transpositions :

CO^2H — CO
CH — CO^2H
$C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$
CH^2 — CH^2
CH

=

CO^2H — CO
CH^2 — O — CO
CH^3-C-CH^3
CH^2 — CH^2
CH

Oxydé par une solution alcaline saturée de chlore, il se transforme en acide céto-isocamphoronique, par un mécanisme calqué sur celui qui exprime l'oxydation de l'acide pinonique en acide céto-isocamphorique :

CO^2H — CO
CH — CO^2H
$C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$
CH^2 — CH^2
CH

$+ O^4 =$

CO^2
CO^2H
CO^2H — CO^2H
$C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$
CO — CH^2
CH

La réduction transforme cet acide en acide isocamphoronique, ce qui établit sa constitution.

Oxydation de la lactone des acides campholéniques. — Nous avons dit plus haut que la formation d'acide isocamphoronique dans l'oxydation nitrique de l'acide β-campholénique était précédée d'une isomérisation de cet acide en lactone. Cette lactone donne en

effet, par oxydation de l'acide céto-isocamphorique, qu'une oxydation plus profonde transformera en acide isocamphoronique :

```
        CH³                             CH³
        |                               |
        C———O                           CO
       /|   |                           |
 CH²\  | |  CO              CO²H|       |       |CO²H
 |   \ | |  |                   |       |       |
 |    C<CH³ |   + O² =          |    C<CH³      |
 |     CH³  |                   |      CH³      |
 CH²\  |   /CH²              CH²\       |      /CH²
     \ |  /                      \      |     /
      CH                              CH
```

N° 137. — Sur quelques éthers oxydes du β-naphtol; par M. F. BODROUX.

J'ai préparé quelques éthers oxydes du β-naphtol par l'action d'un iodure ou d'un bromure gras sur le naphtol β dissous dans la potasse alcoolique.

Pour cela, je chauffe le mélange au bain-marie pendant une heure. Aussitôt que le liquide bout, la réaction se produit, la couleur de la solution passant du vert au jaune en même temps que sur les parois du ballon se forme un dépôt blanc cristallin de bromure ou d'iodure de potassium. Après refroidissement je décante et je distille au bain d'huile de façon à chasser l'alcool. Ce qui reste alors est traité par l'eau et par un excès de potasse. L'éther phénolique se précipite, vient surnager le liquide et quelquefois se solidifie au contact de l'air. On peut alors le séparer facilement.

Ethyl-β-naphtol $C^{10}H^{7}$-O.$C^{2}H^{5}$. — Ce corps est déjà connu depuis longtemps (1). Il cristallise facilement dans l'alcool sous la forme de lames nacrées d'une odeur agréable qui fondent entre 36 et 36°,5.

Propyl-β-naphtol $C^{10}H^{7}$-O.CH^{2}-CH^{2}-CH^{3}. — J'ai employé :

Alcool	150gr
Iodure de propyle	40
Potasse	18
Naphtol β	36

Résultat de l'opération : 25 grammes de produit brut

(1) ORNDORFF et KORTRIGHT, *Am. chem. Journ.*, t. 13, p. 162.

L'éther oxyde cristallise facilement dans l'alcool sous forme d'aiguilles prismatiques incolores, d'une odeur pénétrante et peu agréable, fusibles entre 39,5 et 40°.

L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 83.45; H, 7.85; O, 8.70 — calculé pour $C^{10}H^{7}$-O-$C^{3}H^{7}$: C, 83.82; H, 7.52; O, 8.66.

En solution alcoolique ce corps donne avec l'acide picrique un composé cristallisant par évaporation partielle de la solution sous forme de grandes aiguilles jaune orangé fusibles à 75°.

Isopropyl-β-naphtol $C^{10}H^{7}\text{-O-CH}<^{CH^3}_{CH^3}$. — Proportions employées :

Alcool	150gr
Iodure d'isopropyle	40
Potasse	18
Naphtol β	36

L'opération a donné environ 25 grammes de produit liquide. Celui-ci a été solidifié au moyen d'un mélange réfrigérant et séché entre des feuilles de papier buvard. Après une cristallisation nouvelle dans l'alcool, il s'est présenté sous forme de longues aiguilles incolores, d'une odeur faible, peu agréable, fusibles à 41°.

L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 83.75; H, 7.62; O, 8.63 — calculé pour $C^{10}H^{7}$-O-$C^{3}H^{7}$: C, 83.82; H, 7.52; O, 8.66.

Le composé picrique se présente sous la forme de longues aiguilles orangées, fusibles à 92°.

Isobutyl-β-naphtol $C^{10}H^{7}\text{-O-CH}^{2}\text{-CH}<^{CH^3}_{CH^3}$. — Proportions employées :

Alcool	150gr
Bromure d'isobutyle	55
Naphtol β	56
Potasse	28

L'opération a donné 20 grammes d'un produit solide qui, après cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de lamelles nacrées d'odeur excessivement faible, fondant à 33°.

L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 83.78; H, 8.02; O, 8.20 — calculé pour $C^{10}H^{7}$-O-$C^{4}H^{9}$: C, 84; H, 8; O, 8.

Son composé picrique se présente sous forme de grandes aiguilles jaunes fondant entre 80 et 80°,5.

Isoamyl-β-naphtol $C^{10}H^7\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH<^{CH^3}_{CH^3}$. — Proportions employées :

Alcool	150gr
Potasse	20
Iodure d'isoamyle	50
Naphtol β	36

L'opération a donné 51 grammes d'un corps liquide coloré en rouge brun par des matières étrangères.

Ce corps a été rectifié plusieurs fois. Finalement il passait entre 315 et 316°. C'était un liquide incolore à la température ordinaire. Pour le solidifier, je l'ai dissous dans l'alcool, puis refroidi par un mélange de neige carbonique et d'éther. L'isoamyl-β-naphtol s'est précipité sous forme de lamelles blanches qui, purifiées par expression, fondaient finalement à 26°,5.

L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 83.80; H, 8.66; O, 7.54 — calculé pour $C^{10}H^7\text{-}O\text{-}C^5H^{11}$: C, 84.11; H, 8.41; O, 7.48.

Avec l'acide picrique ce corps (1) donne un dérivé cristallisé en longues aiguilles jaunes, fusibles, à 90,5-91°.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers.)

N° 138. — Action de l'acide sulfanilique sur le chloranile en présence de potasse; par MM. H. IMBERT et J. PAGÈS.

L'acide sulfanilique ne réagit pas sur le chloranile en présence de l'eau; mais l'addition de potasse détermine la combinaison. Il convient d'opérer comme il suit :

Dans 200 cc. d'eau on met 41gr,8, soit 2 molécules, d'acide ($H^2Az.C^6H^4.SO^3H.2H^2O$) que l'on dissout à l'aide d'une quantité suffisante de potasse. On ajoute au sulfanilate alcalin ainsi formé 24gr,6 (1 mol.) de tétrachloroquinone. On porte à l'ébullition et on projette dans la solution de la potasse pure par petits fragments. Il se produit alors une coloration brune. En continuant l'addition

(1) M. Costa a signalé l'éther isoamylique du β-naphtol comme un liquide bouillant entre 323 et 326° (*Gazz. chim. ital.*, t. 19, p. 496).

d'alcali, le liquide se prend en masse, même à la température de l'ébullition.

Le produit essoré alors à la trompe est constitué par de fins cristaux bruns qui prennent un aspect bronzé par la dessiccation. Il suffit de le dissoudre dans l'eau distillée bouillante pour avoir par cristallisation le corps dans un état de pureté convenable. Il répond à la formule :

$$\underset{(4)}{SO^3K\text{-}C^6H^4}\text{-}\underset{(1)}{AzH}\text{-}C^6Cl^2O^2\text{-}\underset{(1)}{AzH}\text{-}\underset{(4)}{C^6H^4\text{-}SO^3K}.$$

L'analyse et le calcul indiquent en effet les proportions suivantes pour les différents éléments qui le constituent.

	Calculé.	Trouvé.
Azote........................	4.70	5.08
Carbone......................	36.30	36.25
Hydrogène....................	1.60	2.20
Soufre.......................	10.70	10.35
Chlore.......................	11.90	11.65
Potassium....................	13.10	12.70

Ce corps doit être représenté par l'un des schémas :

```
SO³K-C⁶H⁴-AzH                                    AzH-C⁶H⁴-SO³K
          |   Cl                             Cl   |
         C===C                                C===C
    O=C<       >C=O,                    O=C<       >C=O.
         C===C                                C===C
       Cl   |                                Cl   |
            AzH-C⁶H⁴-SO³K                         AzH-C⁶H⁴-SO³K
```

Les cristaux examinés au microscope se présentent sous forme de longues aiguilles jaunes. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante, à laquelle ils communiquent une coloration brun verdâtre.

La solution aqueuse précipite en brun par les sels de baryum.

Elle précipite à chaud seulement par les sels de plomb.

Les sels d'argent, de mercure et de cuivre sont sans action.

En présence de soude le chloranile et l'acide sulfanilique donnent une réaction analogue.

Le bromanile se conduit dans les mêmes conditions comme la tétrachloroquinone.

N° 139. — Études sur l'huile de cade ; par MM. CATHELINEAU et HAUSSER.

L'huile de cade est employée journellement comme moyen thérapeutique, mais on n'est nullement fixé ni sur sa composition approximative, ni sur les corps auxquels elle doit son activité bien connue dans certaines maladies de la peau. Nous nous sommes proposé d'examiner ce produit à ce double point de vue et nous avons été amenés en premier lieu à chercher une méthode qui permette de séparer l'huile en plusieurs parties sans les altérer.

La méthode que nous allons décrire pourra servir à établir une comparaison entre les différentes huiles qu'on trouve dans le commerce et aussi à reconnaître certaines falsifications. Les travaux publiés sur le même sujet sont sous ce rapport très incomplets. De fait, il semble qu'on n'ait jamais essayé de faire une analyse quantitative même approchée du produit. Les essais qui ont été faits pour obtenir une séparation de l'huile brute par la vapeur d'eau ont bien permis de caractériser certains principes comme le cadinène (1), mais cette opération ne peut pas être employée pour une analyse rationnelle du mélange. Il passe par entraînement un liquide nageant sur l'eau et distillable en majeure partie entre 260° à 280° ainsi que des acides très peu volatils ; mais les rendements sont faibles : 100 volumes d'eau entraînent 2 volumes d'hydrocarbures et l'acidité du liquide aqueux qui passe n'est que de 1/20e normale. Cette distillation présente en outre de grandes difficultés à cause des soubresauts fréquents et violents qui se produisent, surtout après l'entraînement de 1 cinquième environ du produit. D'autre part la température de 100°, nécessaire à l'opération, a pour effet de produire des transformations dans l'huile et d'engendrer des combinaisons nouvelles, différentes de celles que renferme le mélange initial.

Nous avons reconnu qu'on pouvait obvier à ces inconvénients en traitant l'huile de cade par une solution de soude à 5 0/0. On obtient ainsi une première séparation en deux classes de corps qui peuvent ensuite être subdivisés à nouveau sans subir de transformation sensible. Voici comment il convient d'opérer :

400cc d'huile brute sont mélangés intimement, dans un entonnoir à robinet, avec 500cc de solution sodique à 5 0/0. Après deux heures de repos on décante le liquide alcalin qui se trouve au fond

(1) WALLACH, A 238.82.

de l'entonnoir. A la portion surnageante on ajoute ensuite 100^{cc} d'eau distillée et 500^{cc} d'éther de pétrole rectifié entre 40 et 65°. Le tout est agité à nouveau, l'eau est décantée après séparation et réunie à la portion alcaline. L'éther de pétrole a pour effet de dissoudre la partie surnageante et de précipiter une petite quantité de résine qu'on sépare par filtration. De cette façon on obtient deux espèces de produits, ceux qui sont solubles et ceux qui sont insolubles dans la soude étendue.

1° *Traitement des produits solubles dans la soude.* On épuise deux fois la solution à l'éther de pétrole : une première fois avec 250^{cc} et une deuxième fois avec 125^{cc}. Après distillation de l'éther de pétrole il reste un liquide qui donne à la rectification

De 245 à 265°	4	9^{cc}
De 265 à 285°	3	
Résidu	2	

Ces différentes portions sont réunies à celles de même nature qu'on décrira plus loin.

On épuise ensuite deux fois par l'alcool amylique avec 250^{cc} et 125^{cc}. Les couches superposées d'alcool amylique et de solution sodique ne se distinguent pas à la vue l'une de l'autre ; elles sont toutes les deux fortement colorées en noir. Afin de saisir le moment où la solution amylique s'écoule de l'entonnoir, on mesure le volume de la solution aqueuse avant épuisement. Quand on aura laissé couler les 9 dixièmes du volume mesuré, on ralentira. L'écoulement se modifiant, on se rendra facilement compte alors du moment où l'alcool commence à passer. On pourra s'en assurer en essayant une goutte à la flamme sur une baguette de verre. Elle s'enflammera si c'est de l'alcool.

La solution amylique sera soumise à la distillation ; on chassera la majeure partie de l'alcool, ainsi que l'eau qu'il a entraînée. On versera ensuite le contenu du ballon dans une capsule tarée qu'on mettra à l'étuve à 125° d'abord et ensuite, pendant une demi-heure, à 145°. Comme des boursouflements se produisent, on fera bien de prendre une capsule d'un volume trois fois supérieur à celui du liquide. Il restera au fond de cette capsule un produit résineux, se durcissant à froid et ne contenant plus qu'une petite quantité d'alcool amylique. Son poids a été de 36 gr. dans nos essais.

La solution alcaline, après ce double épuisement, est neutralisée par 30 gr. d'acide sulfurique. Elle est soumise à une distillation à la vapeur d'eau qu'on arrête après le passage d'un litre d'eau. Les

premières parties entraînent une petite quantité d'alcool amylique qui surnage. Il renferme un peu d'huile dont on le sépare par distillation en ne dépassant pas 175°. Cette huile est ajoutée à celle qui se dépose dans l'eau distillée. La partie de ce même produit qui reste en solution dans cette eau est enlevée par l'éther de pétrole. Le volume total de liquide est de 6cc. Au fractionnement, la majeure partie passe entre 205° à 225°.

L'eau provenant de la distillation à la vapeur est légèrement acide ; pour en extraire les acides on neutralise exactement à la soude, on évapore la majeure partie du liquide, ensuite on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour remettre les acides en liberté et on continue l'évaporation jusqu'à siccité. Pour connaître le volume de ces acides, on les dissout dans l'alcool à 95° qui n'enlève pas le chlorure de sodium et qui, après évaporation, laisse les produits en question. Leur volume est de 3cc.

La solution alcaline neutralisée dépose par refroidissement une résine au fond du ballon qui la contient. Pour la détacher on décante la solution, on introduit un peu d'eau dans le ballon et on chauffe légèrement. La résine se ramollit et peut être versée hors du récipient. Son poids est de 19 gr. Quant à la solution, on l'évapore au bain-marie ; le sulfate de soude cristallise et il surnage une partie huileuse qu'on enlève par l'alcool à froid. Après évaporation de l'alcool et lavage à l'eau, nous avons obtenu ainsi un liquide dense mesurant 4cc.

2° *Traitement des produits insolubles dans la soude.* — L'éther de pétrole est distillé au bain-marie ; le liquide est ensuite transvasé dans un ballon plus petit et soumis à la distillation fractionnée. Il est prudent de faire cette opération au bain de sable. Au début il passe jusqu'à 100° un peu d'éther de pétrole, ainsi que quelques gouttes d'eau qui produisent souvent de petits soubresauts sans toutefois empêcher la distillation. Nous avons obtenu au premier fractionnement

De 100 à 245°	3	313cc
De 248 à 265°	120	
De 265 à 285°	140	
Résidu après 285°	50	

Vers la fin de la distillation, la vitesse d'entraînement diminue ; on n'augmente pas, à ce moment, le feu et on attend jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien et que le thermomètre descende lentement.

En résumant les résultats exposés ci-dessus, nous trouvons que

dans le traitement de l'huile de cade par les procédés décrits, on obtient avec 400^{cc} de ce produit :

I. — *Produits solubles dans la soude.*

Epuisement à l'éther de pétrole	9	77^{cc}
— à l'alcool amylique	36	
Huile entraînée par la vapeur d'eau	6	
Résine	19	
Huile soluble non entraînée à la vapeur d'eau	4	
Acides solubles entraînés à la vapeur d'eau	3	

II. — *Produits insolubles dans la soude.*

Distillant de 100 à 245°	3	313^{cc}
— de 245 à 260°	120	
— de 265 à 285°	140	
Résidu après 285°	60	
Total		390^{cc}

Les 9^{cc} de I (épuisement à l'éther de pétrole) sont des produits identiques à ceux de II. Dans la classe I on a mis 36^{cc} et 19^{cc} au lieu de 36 gr. et 19 gr.

Dans un travail ultérieur nous préciserons davantage chacune des parties mentionnées ci-dessus, que nous comparerons aux produits obtenus par l'épuisement de la plante au moyen de différents solvants (1).

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Fournier, à l'hôpital Saint-Louis.)

N° 140. — Sur l'huile de cade ; par M. Paul ADAM.

La communication de M. Hausser sur l'huile de cade me détermine à demander l'insertion au *Bulletin* du résumé de mes recherches sur le même sujet (le mémoire complet a paru dans le *Recueil de l'École d'Alfort* du 15 mars 1898).

Ces recherches avaient un but pharmaceutique plutôt que chimique. Il s'agissait, non pas d'étudier la vraie huile de cade dont les caractères ont été donnés par M. Hirschsohn (*Pharm. Zeitschr. f. Russland*, t. **34**, p. 817, 1895) et surtout par M. Witold de Schulz (*Arch. des Sc. biol. de Saint-Pétersbourg*, 1897, p. 345-374), mais

(1) L'huile de cade qui a servi à nos expériences nous a été fournie par M. Adrian. Ce dernier l'avait reçue d'Aix (en Provence), d'un pharmacien qui l'avait spécialement préparée pour lui.

seulement de voir si pratiquement il était possible à un pharmacien de se procurer un produit convenable. Dans le cas de la négative, on devrait rayer l'huile de cade du Codex.

Pour ne prendre personne en traître, je prévenais les fournisseurs d'avoir à donner ce qu'ils pourraient avoir de meilleur, en leur demandant d'indiquer l'origine des produits. Il est bien entendu que les réflexions faites dans ce mémoire ne sont en rien une critique des maisons citées, puisque ma conclusion est qu'il est impossible de livrer de l'huile de cade pure et que, d'ailleurs, la plupart de ces maisons avaient fait toutes réserves sur la qualité des produits fournis.

Les liquides étudiés provenaient des maisons Pelliot, Poulenc, de la Pharmacie Centrale, de la maison Bézine qui a fourni deux échantillons, l'un provenant de la maison Paul Bonnes, de Nîmes, l'autre de la maison Cabanis, de Nîmes également.

Les différents échantillons ont été soumis aux essais indiqués par M. Hirschsohn et par M. de Schulz auxquels j'ai ajouté les suivants :

Détermination de la densité.

Détermination de la viscosité. — Cette propriété était déterminée par un procédé approximatif qui consistait à compter le temps nécessaire à l'écoulement du liquide, filtré préalablement avec soin, qui remplissait un compte-gouttes de Duclaux.

Caractères analytiques et analyse immédiate. — Tous les produits, traités par la potasse, absorbent l'oxygène de l'air, comme le fait l'acide pyrogallique.

L'analyse immédiate était faite de la façon suivante : 300 grammes de matière étaient distillés à la pression ordinaire et fractionnés de 25° en 25°. Il eût mieux valu distiller dans le vide ; mais M. de Schulz ayant opéré à la pression ordinaire, les résultats étaient plus comparables. Autre preuve de l'oxydabilité considérable de ces goudrons, la somme des poids des différentes fractions a toujours dépassé, malgré les pertes inévitables, le poids de la matière mise en œuvre.

Chacune des portions distillées était ensuite analysée de la façon suivante. Le liquide, dissous dans l'éther, était agité avec une dissolution de carbonate alcalin qui enlevait les acides. La couche éthérée, agitée avec une dissolution de potasse caustique, lui cédait les phénols et polyphénols non ou partiellement éthérifiés et conservait seulement les carbures, les phénols éthérifiés, les cétones et autres corps neutres.

Il serait fastidieux de donner un à un tous les résultats de ces

	HUILE DE CADE.					
					BEZINE.	
	Caractères donnés par M. de Schulz.	Pelliot.	Poulenc.	Pharmacie centrale.	Paul Bonnes.	Cabanis.
Densité	0,9874 à 0,9904	1 à 20°	0,998 à 18°,5	1,031 à 14°	1,02 à 14°	0,998 à 25°
Viscosité (durée d'écoulem^t du compte-gouttes de Duclaux, en minutes).	?	105	60	270	360	32
Dissolution dans l'alcool à 95°	Incomplète.	Complète.	Complète.	Trouble.	Trouble.	A peine trouble.
Alcool amylique, éther, benzène, chloroforme, sulfure de carbone, aniline.	Solubilité complète.					
Huile d'olive	Solubilité complète.	Solution légèrement trouble.	Solution légèrement trouble.	Solution trouble.	Solution légèrement trouble.	Solution à peine trouble.
Essence de térébenthine	Dissolution parfaite.	Dissolution à peine louche.	Solution très légèrement trouble.	Solution incomplète. Un dépôt goudronneux s'attache au verre.	Solution imparfaite.	Solution incomplète.
Acide acétique	Dissolution incomplète.	Dissolution complète.				
Potasse caustique	Dissolution incomplète.					
Ether de pétrole	Dissolution incomplète. Un dépôt rouge-brun s'attache au verre.				Dissolution incomplète.	
La dissolution au 1/10° dans l'éther de pétrole est filtrée et agitée avec une dissolution d'acétate de cuivre au 1/1000°.	Coloration verdâtre.	Rien.	Rien.	Rien.	Coloration rouge.	Rien.
On agite l'huile de cade avec l'eau dans la proportion de 1/10°; on filtre; on a un liquide acide qui donne les colorations suivantes avec :						
Perchlorure de fer au 1/1000°	Rouge.	Rouge-vineux.	Pelure d'oignon.	Rouge-vineux.	Pelure d'oignon.	Pelure d'oignon.
Eau de chaux	Rouge-brun.	Coloration à peine sensible.	Rien.	Jaune.	Jaune.	Pelure d'oignon.
Ammoniaque	Madère.	Jaune.	Madère.	Jaune.	Jaune.	Jaune.
5 cc. d'eau goudronnée + 3 gouttes d'aniline + 6 gouttes d'acide chlorhydrique.	Rien ou couleur jaunâtre.	Rien.	Rien.	Rien.	Jaune.	Coloration à peine sensible.
Le liquide ci-dessus + du chloroforme.	Jaune.	Rien.	Jaune.	Jaune.	Jaune.	Jaune.
Proportion 0/0 passant à la distillation :						
Avant 250°	»	12	7	11	9	9
De 250 à 275°	»	33	36	12	10	29
De 275 à 300°	»	26	34	14	10	37
Au-dessus de 300° et résidu	»	30	27	65	72	28
Total	....	101	104	102	101	103

analyses. Qu'il suffise de dire que ces résultats ont été différents avec les différents échantillons.

Au reste, voici résumés dans un tableau quelques-uns des caractères observés. Comme point de comparaison, on a mis dans une colonne les observations de M. de Schulz.

La conclusion n'est pas douteuse, et force sera de se passer de ce médicament, si vanté autrefois.

N° 141. — Sur le phlobaphène du raisin; par MM. Aimé GIRARD et LINDET.

Nous avons, dans un mémoire sur la composition des raisins des différents cépages de France (1), signalé la présence dans la rafle, dans la peau et dans les pépins, d'un composé amer, qui accompagne toujours le tannin et que nous avons appelé, faute de le mieux connaître, *matière résineuse*.

Nous avons repris, en 1895 et en 1897, l'étude de ce produit, et nous avons reconnu son identité avec le *phlobaphène*, qu'Etti a retiré des écorces de chêne et des cônes de houblon, et que celui-ci considère comme l'anhydride du tannin (2).

Le procédé qui nous a servi au début pour extraire le phlobaphène consiste à faire macérer dans l'alcool, à 50°, les rafles ou les pépins, à évaporer l'alcool et à précipiter le sirop par l'eau. Pour obtenir le produit dans un état plus grand de pureté, nous avons eu recours à la *diétheralyse;* les rafles ou les pépins sont mis au contact de l'éther à 53°, jusqu'à ce que le liquide se sépare en deux couches; la couche inférieure est décantée, évaporée dans le vide froid, au-dessus du chlorure de calcium; le sirop est ensuite additionné d'eau; le phlobaphène se précipite, il est lavé pour le débarrasser de l'excès de tannin, essoré sur une plaque poreuse et, enfin, séché dans le vide sur l'acide sulfurique.

Ainsi préparé, le phlobaphène se présente sous la forme d'une poudre brune, très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans les alcalis et précipitable par les acides. Son mode de préparation montre qu'il est soluble dans le tannin concentré; au fur et à mesure que l'alcool s'évapore, le tannin se concentre et est capable de dissoudre seul le phlobaphène qui se précipite par l'addition

(1) *Bulletin du ministère de l'Agriculture*, 1895, p. 691.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 26, p. 413; t. 35, p. 619; t. 40, p. 542.

d'eau. Il est précipité de ses solutions par l'eau de brome, le chlorure de sodium, le chlorhydrate d'ammoniaque; il donne une coloration verte avec les sels de fer, précipite l'albumine et la gélatine, fournit de l'acide protocatéchique par l'action de la potasse fondante. Ce sont là les propriétés mêmes du phlobaphène. Soumis à l'analyse organique, il donne également, qu'il soit retiré des rafles ou des pépins, des chiffres très voisins de ceux qu'Etti a fait connaître, et qui l'ont conduit à la formule $C^{34}H^{30}O^{17}$.

	PHLOBAPHÈNE de rafles de raisins.		PHLOBAPHÈNE de pépins de raisins.	PHLOBAPHÈNE d'Etti.	
	I.	II.		du chêne (1).	du houblon (2).
Carbone	57.35	57.85	57.81	57.46	57.36
Hydrogène	4.71	4.75	»	4.22	4.39

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **40**, p. 542. | (2) *Bull. Soc. chim.*, t. **26**, p. 413.

Lorsqu'on fait bouillir la solution acide de rafles ou de pépins, dont on a isolé le phlobaphène, on voit se déposer une matière rouge qui a toutes les propriétés et offre la composition élémentaire (C = 57,31 0/0) du phlobaphène ci-dessus décrit. D'ailleurs, tous les tannins, le tannin de chêne, en particulier, comme l'ont montré Grabowski (1) et Etti (2), laissent déposer par l'ébullition, en présence des acides, un précipité insoluble (rouge quercique, rouge quinique, etc.). Nous n'avons pas constaté qu'il se forme dans ces conditions des sucres réducteurs; c'est d'ailleurs l'opinion d'Etti qui attribue la réduction, que plusieurs auteurs ont signalée, à la présence de la *lévuline*.

Le dosage du tannin et du phlobaphène nous a montré un fait physiologique intéressant : c'est que ces deux matières se rencontrent souvent dans les rafles formant une somme constante; si un abaissement vient à se produire dans la teneur en tannin, il est compensé par une augmentation dans la teneur en phlobaphène; le phénomène inverse a lieu, et il n'est pas téméraire de voir dans le tannin normal la forme de voyage des matériaux de cet ordre, et, dans son anhydride, leur forme de réserve.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **35**, p. 617.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. **40**, p. 542.

N° 142. — Sur le dosage de l'acide malique dans les raisins ; par MM. Aimé GIRARD et LINDET.

On sait les difficultés que l'on rencontre dans le dosage des différents acides organiques, surtout lorsque plusieurs d'entre eux sont mélangés. Nous avons voulu suivre les variations des différents acides dans le raisin qui mûrit. Le procédé de MM. Berthelot et Fleurieu nous a permis de doser l'acide tartrique libre et combiné ; il suffit, en effet, de précipiter le tartre par un mélange d'alcool et d'éther, puis de saturer par la potasse le tiers environ des liqueurs éthérées et ajouter les deux autres tiers, pour avoir d'abord le tartre préexistant, puis, à l'état de tartre, l'acide tartrique libre.

Nous avons pensé que l'on pourrait, une fois les liqueurs débarrassées d'acide tartrique, profiter de la différence de solubilité à chaud et à froid qu'offre le malate de plomb ; nous avons adopté le mode opératoire suivant, que nous avons reconnu, par des expériences préalables, donner des résultats satisfaisants. Après avoir évaporé l'alcool et l'éther, on reprend par l'eau et on fait bouillir ; on ajoute à l'ébullition de l'acétate neutre de plomb, jusqu'à ce que la liqueur devienne légèrement louche ; on filtre bouillant et on laisse cristalliser le malate de plomb ; le lendemain on reprend les eaux-mères pour leur faire subir le même traitement, et ainsi de suite, jusqu'à ce que les eaux-mères ne cristallisent plus par refroidissement. Le malate recueilli est séché, détaché du filtre où ses cristaux se feutrent, et enfin pesé. Le malate de plomb étant soluble dans l'acide acétique qui provient de la réaction, il est nécessaire de doser, en fin d'opération, l'acidité libre des eaux-mères et de tenir compte du malate dissous. La table suivante permet de tracer une courbe et de faire cette correction.

Quantité d'acide acétique libre dans 100cc d'eau-mère.	Malate de plomb dissous dans 100cc d'eau-mère.
0.21	0.10
0.40	0.13
0.55	0.16
0.73	0.18
0.90	0.20

N° 143. — Sur le développement progressif de la grappe de raisin ; par MM. Aimé GIRARD et LINDET.

L'étude que nous avons faite en 1893 et 1894 sur la composition des raisins des différents cépages de France, nous a engagé en

1895 à rechercher les transformations successives que la grappe subit dans toutes ses parties avant d'atteindre la maturité. Le mémoire complet sur ce sujet paraîtra très prochainement dans le *Bulletin du ministère de l'Agriculture*.

Nous avons, pour résoudre ce problème, fait cinq analyses complètes, espacées de quinze jours chacune, de trois cépages différents : l'*Aramon* (Hérault), le *Petit Verdot* (Gironde), le *Pinot noir* (Saône-et-Loire).

I. La rafle, qui soutient les grains, n'est pas sujette au même accroissement que ceux-ci ; quelle que soit la maturité du raisin, les rafles de grappe moyenne, c'est-à-dire celles qui portent le même nombre de grains, présentent des poids sensiblement égaux.

Aussi, doit-on s'attendre à ce que la composition chimique de ces rafles varie dans de faibles limites, et les seules différences que l'on constate tiennent, d'une part, à ce que la rafle se dessèche au cours de la maturation ; d'autre part, à ce que la poussée vers le grain des matériaux élaborés par les feuilles et les racines est plus ou moins active.

Il en est ainsi des éléments sucrés et acides qui semblent, à certains moments, rester en attente dans le canal d'alimentation que la rafle constitue, comme si le grain ne pouvait les absorber assez vite. Mais les autres éléments, les matières azotées, les matières ligneuses, les matières tannantes, c'est-à-dire le tannin et son anhydride, le phlobaphène, les cendres se présentent en quantité sensiblement constante.

II. Des trois parties dont le grain est formé, la pulpe seule augmente de poids pendant la maturation ; la peau et les pépins ne semblent pas contribuer à l'accroissement du grain. Le poids des peaux reste constant ; le poids des pépins s'abaisse, comme on le verra plus loin, au moment de la maturité du grain.

Cependant, chacune des trois parties du grain, même quand son poids demeure invariable, est le siège de transformations intéressantes.

A. *Étude de la pulpe.* — Durant la première période de végétation, la pulpe se constitue, s'enrichit de matériaux divers, mais le sucre n'y apparaît qu'en petite quantité ; au moment de la véraison, le régime physiologique se modifie : le sucre s'accumule dans la pulpe qui se forme et se déshydrate, pendant que les éléments acides disparaissent.

Nous avons rencontré quelquefois, surtout dans la pulpe de raisins verts, à côté du sucre réducteur, et sans que nous puissions affirmer l'existence du saccharose, une petite quantité de sucre

susceptible d'inversion. Le pouvoir rotatoire du sucre réducteur a été toujours, au début, trouvé dextrogyre, atteignant jusqu'à 65°, et supérieur, par conséquent, à celui du dextrose. Nous avons assisté, pendant la maturation, à l'apport continu du lévulose lévogyre, et avons constaté, à la maturité, que les deux sucres s'étaient, dans la pulpe, accumulés en parties égales; ces faits avaient été d'ailleurs mis déjà en évidence par plusieurs expérimentateurs, MM. Bouffard, Dugast et Pousset, etc.

Si l'on considère le poids d'acide tartrique libre et combiné, contenu dans la pulpe de 100 grains, on remarque que celui-ci augmente continuellement; une partie de l'acide tartrique formé peut être brûlée, mais la plus grande partie est fixée à l'état de bitartrate de potasse; l'acide tartrique libre, l'acide malique, les autres acides, parmi lesquels nous avons reconnu la présence de l'acide glycolique, précédemment signalé par Erlenmeyer, disparaissent par combustion directe.

Nous avons établi par des expériences nombreuses, et en disséquant, au moyen d'une curette de chirurgien, des grains de différente maturation, qu'au début de la végétation, la zone de pulpe environnant les pépins est plus riche en sucre, plus pauvre en acides que la zone périphérique, et que, dès la véraison, au moment où les acides commencent à disparaître, le régime de distribution change totalement, la pulpe extérieure devenant plus sucrée et moins acide que la pulpe située au centre du grain.

Au moment de la maturité, on voit la quantité de matières azotées contenues dans 100 grains, augmenter dans des proportions considérables, devenir triple, quadruple et même, dans le cas de l'Aramon, décuple de ce qu'elle était au début. Il en est de même des matières minérales qui s'accumulent dans la pulpe au dernier moment de la maturité. Les peaux, dont nous parlerons plus loin, subissent également cette augmentation brusque dans la teneur en matières azotées et en matières minérales.

B. *Étude des peaux.* — Le peu de variabilité que l'on observe dans le poids de la peau recouvrant chaque grain montre que celle-ci se distend au fur et à mesure que le grain grossit; mais elle ne conserve pas une composition constante ; elle se déshydrate peu à peu et s'assimile de nouveaux matériaux sans changer sensiblement de poids.

Les éléments acides se modifient ; le poids de bitartrate de potasse, contenu dans 100 peaux, augmente jusqu'à la véraison, puis diminue rapidement ; les acides malique et autres, accumulés dès le début dans le grain, tendent à disparaître bien avant la maturation.

Le tannin, qui, dans ce cas encore, est accompagné de son anhydride, augmente en poids jusqu'à la véraison, et, à partir de cette époque jusqu'à la maturité, il reste stationnaire.

La production de cette matière odorante, dont nous avions signalé autrefois l'importance et qui impose au vin le caractère du cépage dont il provient, devait naturellement attirer notre attention. Nous avons fait macérer des peaux de chaque cueillette dans l'alcool faible ; aidés de l'expérience d'un dégustateur émérite, M. Cuvillier, nous avons constaté que, au début, les liqueurs alcooliques présentaient un goût de *vert* prononcé, et que l'on ne percevait nettement le bouquet dont nous avons parlé que quand la véraison avait commencé; ce bouquet s'accentuait alors jusqu'à la maturité et devenait caractéristique du cépage.

C. *Étude des pépins.* — Les pépins semblent avoir une vie beaucoup plus indépendante. Une fois le pépin constitué, c'est-à-dire avant même la véraison, le poids des celluloses, des matières azotées, des matières minérales reste sensiblement constant. Il en est de même du tannin et de son anhydride dont les poids, ainsi qu'il a été dit à propos de la rafle, sont complémentaires, le tannin augmentant au début, tandis que le phlobaphène tend à disparaitre, celui-ci reparaissant à la fin de la maturation, au moment où le tannin diminue.

Les pépins, noyés dans la pulpe même, se dessèchent progressivement et perdent plus de la moitié de leur poids d'eau. Mais ce n'est pas seulement à cette dessiccation qu'il faut attribuer la diminution de poids des pépins de 100 grains que nous avons signalée plus haut. Une certaine quantité de l'huile, dont la production a été progressive au cours de la végétation, disparaît au dernier moment, par un phénomène de combustion intracellulaire. Le pépin perd en même temps une partie de sa matière azotée, de ses celluloses et de ses matières minérales. Cette modification coïncide avec une production plus abondante des acides gras volatils que nous avons cette année reconnus être en partie à l'état libre, mais surtout à l'état de glycérides.

N° 144. — Purification des eaux potables; par M. P. GUICHARD.

Le choix d'une eau potable est une question très délicate, l'analyse chimique et bactériologique peut seule donner des renseignements suffisants et cette analyse doit être répétée souvent, car l'eau peut être souillée à un moment imprévu sans que le consommateur en soit prévenu.

On dit souvent, surtout dans les environs de Paris, *je bois de l'eau de source*, comme si on disait je bois de l'eau absolument pure et cette eau de source est l'eau d'un puits parce qu'il possède une source ou l'eau d'une source quelconque qui prend naissance dans le jardin voisin. Il y a là une confusion qu'il importe de combattre, l'eau de source n'est bonne qu'à la condition d'être prise loin des lieux habités et encore il faut tenir compte de la nature des terrains qu'elle traverse.

On ne peut donc pratiquement être sûr d'une eau qu'à la condition de la purifier et cette purification doit être faite au moment même où elle doit être consommée. C'est ce que montrent les analyses de M. Miquel. D'après ce chimiste, l'eau de la Vanne contient environ 700 microbes quand elle arrive à Paris et 212,000 quand elle arrive aux fontaines Wallace, c'est-à-dire quand elle est distribuée aux consommateurs.

C'est donc le consommateur lui-même qui doit purifier son eau.

Parmi les procédés employés actuellement, le plus répandu est la filtration par les bougies de porcelaines dégourdies, procédés excellents à la condition qu'ils soient employés convenablement et avec les soins voulus. Il est établi, en effet, que les bougies au bout de quelques jours laissent passer les microbes et doivent être purifiées pour continuer un bon service.

M. Guinochet a établi (*Thèse de la Faculté de médecine*, 1894) les précautions nécessaires pour obtenir une bonne purification.

Ce procédé de purification est d'un usage assez délicat, aussi le public se borne à brosser consciencieusement la bougie de temps en temps, ce qui ne sert absolument à rien.

De plus les bougies laissent intactes les matières organiques en dissolution. C'est pour cela que, depuis plusieurs années, je faisais précéder la filtration d'une purification chimique au moyen du permanganate de potasse. Mais ce procédé n'était pas pratique à cause de la difficulté de détruire l'excès de permanganate de potasse.

Il devenait nécessaire d'introduire une matière étrangère qui restait dans l'eau ou de ne mettre que juste la quantité nécessaire de permanganate.

Aussi je m'empressai de faire usage du permanganate de chaux et du noir animal, recommandés par MM. Girard et Bordas dans une communication à l'Institut (*C. R.*, t. **120**, p. 689 ; 1895). Leur procédé consiste à traiter l'eau par un excès de permanganate de chaux et à filtrer ensuite sur un mélange de noir animal et d'oxydes inférieurs de manganèse. Le permanganate est décomposé par les matières organiques de l'eau en donnant du carbonate de chaux et

des oxydes manganiques qui, réduits par le charbon ou les matières organiques, régénèrent l'oxyde manganeux.

Je m'aperçus de suite que l'addition d'oxyde de manganèse était inutile, car sous l'influence du noir animal, ou, plutôt, comme nous allons le voir, des matières organiques qu'il contient, il se fait rapidement de l'oxyde de manganèse qui entre en réaction aussitôt.

Il suffit donc de filtrer l'eau sur du noir animal pour avoir au bout de peu de temps un filtre fonctionnant parfaitement. J'ai cru devoir étudier l'action de différentes matières organiques sur les permanganates et plus particulièrement sur le permanganate de chaux.

Action des hydrates de carbone. — La *gomme* réduit à froid les permanganates, mais l'oxyde de manganèse formé reste en dissolution et donne une liqueur rouge brun qui est, sans doute, une combinaison analogue à celles que forme l'oxyde de fer avec les matières sucrées.

Les *substances amylacées* (fécule, amidon) réduisent d'abord rapidement le permanganate de chaux, mais la réduction se ralentit bientôt.

La *cellulose*, l'*hydrocellulose*, l'*ouate hydrophyle* réduisent à peine le permanganate de chaux en se colorant en brun très clair; l'addition d'oxyde manganique précipité et de charbon est sans effet sur cette réaction.

Les grains de *riz*, de *millet*, le *liège granulé* réduisent très vite et la réduction se continue assez longtemps surtout avec le millet et le liège (avec ce dernier la liqueur reste colorée en brun), mais néanmoins la réduction se ralentit au bout de quelques jours.

Je crus qu'il convenait d'attribuer ces réductions aux matières azotées contenues dans ces divers produits et aux autres matières peu stables renfermées dans les cellules.

Action des matières azotées complexes. — La *colle de gélatine* réduit le permanganate, mais il se fait une combinaison soluble avec l'oxyde de manganèse, cette combinaison est colorée du moins avec la gélatine impure. Le noir animal la décolore.

Le *blanc d'œuf coagulé* réduit également et forme également une combinaison colorée que le charbon décolore.

L'*osséine* décolore beaucoup mieux, l'oxyde de manganèse formé reste insoluble. La liqueur reste incolore.

Action des matières minérales. — Les métalloïdes n'avaient, à mon point de vue, aucun intérêt; leur action est, du reste, connue. Le charbon seul m'intéressait; j'ai essayé le charbon de bois et le

noir animal. Ils réduisent tous les deux les permanganates et le noir animal surtout en réduit de grandes quantités ; cependant, en continuant l'addition du permanganate, il arrive toujours un moment où la réduction à froid et à chaud s'arrête ou du moins ne se fait plus qu'avec une extrême lenteur. Ces essais ont été faits en liqueur neutre pour éviter l'action réductrice du charbon sur l'acide permanganique.

Dans les essais que j'ai faits, j'ai obtenu les résultats suivants pour la réduction de ces charbons en liqueur neutre et après 10 minutes d'ébullition :

	Permanganate réduit.
1 gr. de charbon de peuplier lavé..	0.072
1 gr. de noir animal non lavé................	0.22
1 gr. de noir animal non lavé recalciné...... .	0.05
1 gr. de noir animal lavé....................	0.10

Le noir animal cède d'ailleurs à l'eau froide et à l'eau chaude des matières organiques qui réduisent le permanganate.

Il n'est pas étonnant que le noir animal réduise abondamment les permanganates.

D'après Bobierre, voici la composition du noir animal :

Carbone (*contenant de 6 à 7 0/0 d'azote*)......	10.8
Phosphate de chaux........................	81.7
Carbonate.................	3.0
Silice....................................	2.8
Alumine et fer............................	0.7
Magnésie..............	0.2
Sels solubles.......	0.8
	100.0

En outre, il contient de 7 à 10 0/0 d'eau.

D'après certains auteurs, le noir animal, même recalciné, contient toujours un peu de matières organiques (0,95 d'azote pour 100 de carbone). Cette matière organique ne peut être enlevée que par la fusion avec la potasse. D'après d'autres auteurs, il perd toute sa matière organique par calcination (*Dictionnaire des falsifications* de Baudrimont).

L'oxyde de manganèse précipité, seul ou avec le charbon, ne réduit pas les permanganates à froid.

Un grand nombre de métaux décolorent plus ou moins les permanganates. Pour la plupart, la réduction est très lente : le magnésium, l'aluminium, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb.

Mais le fer décompose aussi les permanganates; cette décomposition, très lente au début, devient de plus en plus rapide à mesure

qu'il se fait de l'oxyde de fer; c'est à l'oxyde ferreux qu'il convient d'attribuer cette réduction ou encore à l'hydrogène formé dans la réaction du fer sur l'eau. Il se produit, outre le carbonate de chaux, de la rouille dans laquelle on peut facilement montrer l'existence du protoxyde de fer par le ferricyanure et de l'oxyde manganique qui ne paraît pas jouer un rôle nécessaire dans le phénomène. Le liquide ne retient ni oxyde de fer, ni matières organiques, ni manganèse. Quelquefois, on a pu manifester des traces de fer par le sulfocyanure après oxydation, mais la coloration est très faible, se forme lentement, puis disparaît.

On ne peut attribuer aucun rôle à la matière organique si ce n'est au début, car la même eau peut servir indéfiniment sans que la réaction se ralentisse, au contraire, elle s'accélère tous les jours à mesure que l'oxydation du fer avance.

L'eau de rouille décolore seule même après l'ébullition qui chasse l'acide carbonique.

J'avais espéré activer encore la réaction en accouplant le fer avec un autre métal, l'étain ou le cuivre ou le zinc avec le cuivre, mais la réaction ne paraît pas être aussi rapide qu'avec le fer seul.

C'est donc au fer que j'ai donné la préférence : J'introduis l'eau traitée par un excès de permanganate de chaux dans un flacon de Mariotte tubulé à sa partie inférieure, le liquide rose s'écoule dans un tube contenant de la pierre ponce finement granulée mêlée avec du fer. J'ai employé le fer sous forme de *pointes de Paris*, de *limaille* et de *grenaille*.

La décoloration se fait seulement au bout de deux jours après que le fer s'est rouillé. L'eau décolorée s'écoule dans un flacon réservoir placé au-dessous. Des tubes ouverts, terminés par un tampon d'ouate hydrophyle, sont fixés sur le flacon réservoir et en haut de la colonne de fer pour établir la pression atmosphérique à l'intérieur. La colonne de fer a une longueur de $0^m,25$.

On peut régler la rapidité de l'écoulement au moyen du tube de Mariotte ou mieux avec un robinet.

A sa vitesse minima, il donne quatre litres d'eau en douze heures, mais il pourrait marcher beaucoup plus vite s'il était nécessaire surtout au début.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 JUIN 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. LACOMBE (Henri), avenue du Marché, à Charenton.

Est nommé membre non résident :

M. DE KRUSZEWSKI (Casimir), chimiste des usines du Koulebaki, à Mourom, gouvernement de Vladimir (Russie).

Est proposé pour être membre résident :

M. MAYAUD (G.), pharmacien de 1re classe, ancien interne des hôpitaux, 70, boulevard Malesherbes, présenté par MM. A. GAUTIER et LEGOFF.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. PÉLABON (H.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, présenté par MM. WILLM et BOUVEAULT ;

M. FESQUET, ancien élève de l'École normale supérieure, professeur au Collège de Dunkerque, présenté par MM. WILLM et BOUVEAULT.

M. DUFET fait hommage à la Société de la première partie (optique) du *Recueil des données numériques*, publié par la Société française de physique.

M. TASSILLY fait hommage à la Société de sa thèse de docteur ès sciences, intitulée : *Etude de quelques combinaisons halogénées basiques ou ammoniacales des métaux.*

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La *Revue de Physique et de Chimie ;*

Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie de Fernbach ;*

Les *Actes de la Société scientifique du Chili ;*

Divers fascicules des *Proceedings of the American Academy of arts and sciences ;*

Separacao dos metaes raros do grupo do aluminio, de M. Achilles Machado ;

Mittheilungen aus der medicinischen Facultät der kaiserlich japanischen Universität zu Tokio ;

Un opuscule sur la constitution d'une société d'études en vue de la création d'un hôtel à l'usage des sociétés photographiques et autres sociétés analogues, disposé pour recevoir une école de photographie théorique et pratique.

Le rapport des finances est mis aux voix et adopté.

M. Riban lit les clauses du renouvellement du traité d'impression du *Bulletin.*

La Société demande qu'un exemplaire autographié de ce traité soit déposé à la bibliothèque afin que chacun puisse en prendre connaissance avant de voter.

La Société nomme ensuite les membres suivants qui formeront la commission de revision des statuts :

MM. Friedel, Gautier, Hanriot, Moissan et Riban, membres du Conseil ;

MM. Adrian, Delépine, Le Chatelier et Verneuil, membres de la Société.

MM. Flatau et Labbé ont étudié les acides contenus dans les diverses essences de géraniums et ont constaté, dans l'essence de géranium d'Inde (*palma-rosa*), l'existence d'un acide en C^{14} saturé, isomère de l'acide myristique, de point de fusion 28°,2, dont ils ont analysé les différents sels.

Dans l'essence de géranium Bourbon, ils ont isolé une petite quantité d'un acide non saturé en C^{10}, dont ils ont analysé le sel d'Ag, point de fusion 159°.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 22 JUIN 1898.

Présidence de M. Guntz.

M. Guntz a déterminé la chaleur de formation du carbure de lithium en mesurant la chaleur dégagée dans l'action de l'eau sur

ce composé. Trois expériences concordantes ont donné le nombre $37^{cal},1$ pour la réaction :

$$C^2Li^2 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ liq.} = C^2H^2 \text{ gaz} + 2LiOH \text{ diss.}$$

d'où l'on déduit :

$$C^2 \text{ diamant} + Li^2 \text{ sol.} = C^2Li^2 \text{ sol.} + 11^{Cal},6.$$

Le carbure de lithium a été préparé en chauffant dans une nacelle en fer poids égaux de lithium et de charbon. On a employé soit du charbon de sucre, soit du charbon dit électrographitique. Il faut avoir soin d'opérer dans le vide, car à la température de réaction le lithium se combine à tous les gaz, sauf à l'argon.

M. Arth expose une chaux caustique trouvée dans des fortifications qui datent de plus de deux cents ans.

M. Muller fait observer, à propos de la communication récente de M. Vèzes (1) relative à une cause d'erreur des expériences de Stas — oxygène et autres gaz occlus dans l'argent qui sert de point de départ à ses déterminations, — que l'extrême petitesse de cette erreur a déjà été mise hors de doute par M. Ostwald, dès l'année 1885 (2). On en trouve la preuve dans les nombres mêmes de Stas sur la synthèse totale du bromure et de l'iodure d'argent. Par exemple, dans cinq synthèses de l'iodure d'argent, les différences *relatives* entre la somme des poids de l'iode et de l'argent primitifs et le poids d'iodure trouvé sont respectivement 3, 20, 23, 39 et 47 millionnièmes (de la somme), les poids d'argent employés variant de 28 à 136 gr. Ces erreurs relatives fort petites ne peuvent donc suffire à expliquer l'écart entre le poids atomique *physique* de l'azote de MM. Leduc et D. Berthelot (14,005) et le nombre 14,041, moyenne probable tirée des séries fort concordantes des expériences de Stas.

M. Favrel, en ajoutant à la molécule de chlorure de tétrazodianisyle deux molécules d'acétylacétone dissoute dans l'alcool, puis du bicarbonate de soude en léger excès, obtient un précipité rougeâtre qui, après lavage et dessiccation, cristallise dans l'aniline bouillante en belles aiguilles rouges fondant à 234-235° et présentant la composition de la dianisyldihydrazone acétylacétone. Comme les composés analogues déjà décrits, ce corps ne se dissout

(1) *Comptes rendus*, t. **126**, p. 1714.
(2) *Lehrb. d. allgem. Chemie*, 1re édit., 1888, t. **1**, p. 32 et 33.

pas dans les solutions aqueuses de potasse ou de soude, ni dans les dissolvants usuels. De même en traitant une molécule de chlorure de tétrazodianisyle par deux molécules de cyanacétate d'éthyle dissous dans l'alcool, puis par de la soude en excès, on obtient une liqueur rouge d'où l'acide chlorhydrique précipite la dianisyldihydrazone cyanacétate d'éthyle, corps insoluble dans les dissolvants usuels, sauf le chloroforme, et qui cristallise dans l'aniline bouillante en petits cristaux rougeâtres fondant à 283-284°.

M. Danis a obtenu, en condensant du tétrachlorure de phtalyle (modification fondant à 88°) avec le métaxylène en présence du chlorure d'aluminium, l'acide métadiméthylbenzoylbenzoïque $\begin{matrix}(1)\ CH^3 \\ (3)\ CH^3\end{matrix}>C^6H^3\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}COOH$, fondant à 136°, obtenu par F. Meyer en faisant réagir le métaxylène sur l'anhydride phtalique. Dans les mêmes conditions, l'orthoxylène donne l'acide ortho correspondant $\begin{matrix}(1)\ CH^3 \\ (2)\ CH^3\end{matrix}>C^6H^3\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}COOH$, fondant à 161°,5. M. Danis a repris la réaction par laquelle Gerichten a obtenu le composé $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C=AzC^6H^5 \\ \quad >AzC^6H^5 \\ CO\end{matrix}\right.$ en faisant agir le tétrachlorure de phtalyle fondant à 88° sur l'aniline et il a obtenu comme lui un produit se présentant sous forme de houppes jaunes fondant à 152-153°. Mais si l'on a soin d'opérer au bain-marie en présence d'un excès d'aniline, pour éviter l'élévation de température et reprenant par l'alcool, on obtient un produit blanc jaunâtre nacré très peu soluble dans l'alcool bouillant, fondant à 207° et auquel l'analyse attribue la formule

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C{<}\begin{matrix}OH \\ AzC^6H^5\end{matrix} \\ COAzHC^6H^5\end{matrix}\right. .$$

M. Danis essaye d'étendre cette réaction aux autres amines aromatiques; les résultats feront l'objet d'une prochaine note.

MM. A. Haller et Guyot ont cherché à transformer les acides diméthylamido, diéthylamido et diéthylamidométaoxybenzoylbenzoïques en anthraquinones correspondantes, d'après la réaction :

$$C^6H^4{<}\begin{matrix}COC^6H^4AzR^2 \\ COOH\end{matrix} = C^6H^4{<}\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}{>}C^6H^3AzR^2 + H^2O.$$

Si l'on chauffe quelques minutes vers 175° une partie d'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque avec 12 p. d'acide sulfurique concentré, on obtient, en versant le produit de la réaction dans l'eau,

un précipité rouge, floconneux, qui, essoré, lavé, cristallise dans le toluène en belles aiguilles rouges fondant à 181°. C'est la diméthylamidoanthraquinone. Dans les mêmes conditions, l'acide diéthylamidobenzoylbenzoïque donne la diéthylamidoanthraquinone, en beaux feuillets rouges fondant à 156°. L'acide diéthylamidométaoxybenzoylbenzoïque ne semble pas réagir dans le sens indiqué. Dans ces condensations, il y a un fort dégagement d'acide sulfureux et on n'obtient que de faibles rendements. Par contre, ces acides réduits par la poudre de zinc donnent des monophénylphtalides substituées de la forme

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}C^6H^4AzR^2\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right. ,$$

qu'une réduction plus profonde transforme quantitativement en acides benzylbenzoïques substitués de la forme

$$C^6H^4<\begin{array}{l}CH^2\text{-}C^6H^4AzR^2\\ COOH\end{array}.$$

Or les deux premiers acides chauffés une demi-heure avec 10 p. d'acide sulfurique concentré se condensent nettement en anthranols correspondants. Quand on reprend par l'eau, on a une solution jaune de sulfate d'anthranol qui, chauffée, se colore en violet par le perchlorure de fer par suite de la formation d'oxanthranol, puis se trouble et donne de petits cristaux rouges des anthraquinones correspondantes avec un très bon rendement :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^2\text{-}C^6H^4AzH^2\\ \\ COOH\end{array}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH\\ |\\ C\text{-}OH\end{array}\right\rangle C^6H^3AzR^2 + H^2O,$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH\\ |\\ C\text{-}OH\end{array}\right\rangle C^6H^3AzR^2 + O = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CHOH\\ \\ CO\end{array}\right\rangle C^6H^3AzR^2,$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}OH\\ \\ CO\end{array}\right\rangle C^6H^3AzR^2 + O = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \\ CO\end{array}\right\rangle C^6H^3AzR^2 + H^2O.$$

L'acide diéthylamidométaoxybenzoylbenzoïque ne subit la même condensation anthranolique qu'au contact d'acide sulfurique à 30 0/0 d'anhydride. Il y a alors simultanément condensation anthranolique, oxydation de l'anthranol en anthraquinone et sulfonation de celle-ci. En effet, le produit de la réaction versé sur de la

glace donne un liquide rouge bordeaux d'où le chlorure de sodium précipite en abondance de petites aiguilles bronzées que l'analyse fait considérer comme une diéthylamidoanthraquinone hydroxylée et sulfonée.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 145. — Sur les sels mixtes halogènes du plomb ; par M. V. THOMAS.

Dans une note précédente j'ai montré que, en répétant les expériences de Labouré, de Dietzel, de Poggiale et de Mlle Field, je n'avais pu obtenir qu'un composé halogène mixte de plomb, le chloroiodure de formule PbICl. Dans un tout récent travail, MM. Herty et Boggs (1), en reprenant l'étude des solutions de chlorure et d'iodure de plomb, sont arrivés à ce résultat que dans ce cas, comme dans les expériences de Mlle Field, il ne se formait pas de composé mixte renfermant à la fois du chlore et de l'iode, et ayant une existence chimique bien définie, mais seulement des mélanges isomorphes de chlorure et d'iodure. Les expériences d'Engelhardt semblaient par suite être confirmées.

J'ai répété un grand nombre de fois les expériences du chimiste allemand. En faisant bouillir de l'iodure de plomb en quantité variable avec une solution saturée de chlorure de plomb contenant par rapport à l'iodure un grand excès de chlorure, comme l'indique Engelhardt (2), on peut observer un des phénomènes suivants par refroidissement successif de la liqueur :

A. 1er dépôt..... $PbCl^2$ exempt de toute trace d'iodure.
  2e — ..... Aiguilles prismatiques jaune soufre (chloroiodure).
  3e — ..... PbI^2.
  4e — ..... $PbCl^2$.

B. 1er dépôt..... $PbCl^2$.
  2e — ..... PbI^2.
  3e — ..... Aiguilles prismatiques jaune plus ou moins verdâtre (chloroiodure).
  4e — ..... $PbCl^2$.

(1) Herty et Boggs, *Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 820.

(2) Ces indications sont fort vagues, je l'avoue; mais ce sont celles d'Engelhardt. De là, la différence dans les résultats obtenus.

C.	1er dépôt.....	$PbCl^2$ mélangé de PbI^2.
	2e —	Aiguilles prismatiques jaunes mélangées de $PbCl^2$.
	3e —	$PbCl^2$.
D.	1er dépôt.....	PbI^2.
	2e —	Chloroiodure et $PbCl^2$.
	3e —	$PbCl^2$.
E.	1er dépôt.....	PbI^2.
	2e —	Chloroiodure et PbI^2.
	3e —	Chlorure et iodure de plomb.
F.	1er dépôt.....	Chloroiodure.
	2e —	Chloroiodure mélangé de chlorure et d'iodure.
	3e —	Chlorure et iodure de plomb.

Comme on le voit, la nature de ces dépôts successifs est extrêmement variable et il semble que le problème soit lui aussi très compliqué. Il se simplifie de beaucoup cependant si l'on considère que :

1° Suivant la quantité d'iodure employée et suivant la durée d'ébullition, il se forme des quantités variables de chloroiodure (aiguilles prismatiques jaunes).

2° On se trouve par suite avoir en solution des quantités essentiellement variables de $PbCl^2$, de PbI^2 et de chloroiodure, résultant de l'action réciproque de deux sels simples. Ces trois sels peuvent alors, suivant le degré de dilution de la solution et sa teneur en chacun de ses composants, se déposer dans un ordre quelconque, en quantité essentiellement variable.

Il en résulte que le mode opératoire d'Engelhardt laisse beaucoup à désirer et se trouve bien inférieur à celui employé par Dietzel ou par Poggiale. Quoi qu'il en soit, la réaction du peroxyde d'azote permet nettement de discerner dans tous ces mélanges un composé nettement défini, obtenu par MM. Herty et Boggs et regardé par eux comme un mélange isomorphe d'iodure et de chlorure. Le composé qui se forme ainsi correspond à la formule PbICl.

Je terminerai cette question de chloroiodures en soulevant quelques objections au sujet du travail de MM. Herty et Boggs.

1° Si le composé PbICl n'est qu'un mélange isomorphe de chlorure et d'iodure, pourquoi par l'action de l'hypoazotide donne-t-il naissance à l'oxychlorure correspondant Pb^2OCl^2 et non à un mélange de chlorure et d'oxyde ?

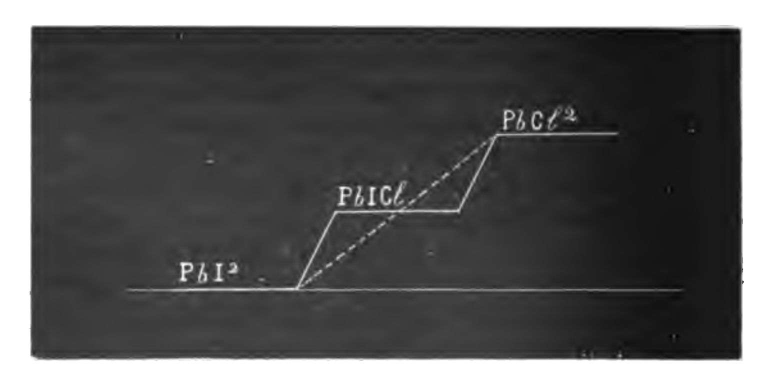
2° Pourquoi l'iodure de plomb est-il très rapidement attaqué par l'acide chlorhydrique tandis qu'un mélange correspondant à la

formule $PbI^2 + PbCl^2$ ne se laisse pas (ou très difficilement) attaquer par le même acide?

3° Si, comme le supposent ces chimistes, un composé solide attaquable à la lumière conserve cette propriété, quoique à un moindre degré, lorsqu'on le mélange à un corps inerte, comment deux corps inattaquables à la lumière (1) peuvent-ils donner naissance, lorsqu'on les mélange, à un corps extrêmement sensible aux rayons lumineux?

4° On admet en général que, pour pouvoir être isomorphes, deux corps doivent cristallisés dans le même système. Le chlorure et l'iodure de plomb appartiennent à des systèmes cristallins différents. Doit-on admettre que l'un de ces deux composés est dimorphe?

5° L'existence d'un mélange isomorphique, dit M. Herty (2), est démontrée nettement par les résultats analytiques auxquels on arrive. Or, les nombreuses analyses que j'ai faites des produits obtenus par dépôts successifs, soit purs, soit mélangés, m'ont toujours donné pour le chlore des nombres qui, portés perpendiculairement à une droite, coïncident avec les points de la figure schématique suivante.



Un mélange isomorphe devrait donner naissance au schéma représenté en pointillé pour des teneurs en chlore comprises entre 0 et Cl^2. M. Herty a-t-il vérifié qu'il en était bien ainsi? On ne trouve rien dans son mémoire qui permette d'élucider cette question.

Ce qu'on pourrait admettre peut-être, ce serait l'existence de

(1) L'iodure de plomb, qui s'attaque assez lentement à la lumière lorsqu'il est humide, ne subit aucune transformation lorsqu'il est bien desséché.

(2) *Am. chem. Journ.*, t. **18**, p. 847.

mélanges isomorphes de PbICl avec $PbCl^2$, mélanges correspondant à la portion de droite comprise entre les teneurs en chlore Cl et Cl^2. Un tel mélange, en effet, ne serait pas susceptible d'être mis en évidence d'une façon bien précise. Ni l'action de l'hypoazotide, ni celle de l'acide chlorhydrique, ni l'attaque à la lumière ne sauraient apporter le critérium de l'existence de tels mélanges; mais avant de les admettre, il faudrait au préalable montrer que chlorure et chloroiodure satisfont aux lois nécessaires qui président à la formation des sels isomorphes. De même pourrait-on évoquer l'existence de mélanges isomorphes correspondant à des teneurs en Cl comprises entre 0 et Cl; mais ce qu'on ne peut pas nier, d'après les expériences précédentes, c'est l'existence chimique du composé PbICl($PbCl^2$,PbI^2).

Chlorobromures de plomb.

Si les chloroiodures de plomb ont été l'objet de nombreux travaux, il n'en est plus de même des chlorobromures. Ce travail était complètement terminé que je n'avais pas encore connaissance de travaux se rapportant à ce sujet. Je ne veux pas, cependant, passer sous silence une note de M. Iles, publiée dans le *Chemical News* (1), qui mentionne dans les produits des hauts fourneaux l'existence d'un composé de plomb renfermant à la fois du chlore et du brome (2). C'est là tout ce qu'on savait sur les chlorobromures de plomb, au moment où parut le travail de Herty et Boggs (*loc. cit.*). D'après ces auteurs, les deux composés chlorure et bromure étant isomorphes peuvent donner naissance à des mélanges contenant des proportions variables de chlore et de brome. Le bromure de plomb étant attaquable à la lumière, les cristaux jouissent de cette propriété à un degré d'autant plus marqué qu'ils sont plus riches en bromure.

Je reprendrai systématiquement l'étude des différents procédés de formation des chlorobromures.

1° *Action de l'acide chlorhydrique sur le bromure de plomb.* — Ce mode de formation des chlorobromures ne semble pas conduire à des résultats satisfaisants. Il faut en chercher la raison dans la faible exothermicité de la réaction

$$PbCl^2 + 2HBr = PbBr^2 + 2HCl.$$

La quantité de chaleur dégagée est si faible que les deux réac-

(1) *Chem. News*, t. **43**, p. 316.

(2) Ce composé n'a pas été analysé.

tions inverses sont possibles à la même température. En effet, si on dissout le bromure de plomb dans l'acide chlorhydrique bouillant et qu'on maintienne quelques minutes la température, on peut constater par le dosage des halogènes que la plus grande partie de bromure est transformée en chlorure. De même, par ébullition du chlorure avec l'acide bromhydrique, on observe la transformation rapide du chlorure en bromure.

Les chlorobromures peuvent peut-être se former dans ces réactions, mais, à peine formés, ces sels doubles seraient transformés soit en chlorure, soit en bromure par une action ultérieure des hydracides employés. Cette méthode a dû par suite être abandonnée.

2° *Actions réciproques des chlorures ou bromures alcalins avec des sels haloïdes du plomb.* — Cette méthode m'a paru la seule rationnelle pour préparer les chlorobromures, en partant directement des sels simples. J'ai préparé un composé bien cristallisé et bien homogène, en opérant comme il suit :

On dissout 5 gr. de chlorure de plomb dans 240 cc. d'eau dont on élève progressivement la température. Lorsqu'on arrive au voisinage de l'ébullition on ajoute à la liqueur 10 cc. d'une solution de bromure de potassium au 1/10e.

Il ne se produit pas de précipité; mais en soumettant la liqueur à un refroidissement très lent, on la voit bientôt déposer de petits cristaux en forme de croix qui grandissent rapidement en formant des dendrites pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Il est inutile de recueillir les cristaux avant que la liqueur soit complètement froide (20° environ), car les derniers dépôts ont même composition que les premiers. Ils contiennent 3 molécules de chlorure pour 1 de bromure ($3PbCl^2.PbBr^2$), comme il ressort des nombres donnés trouvés par l'analyse, trouvé : Pb, 68.52; Cl, 17.61 ; Br, 13.34 — calculé : Pb, 68.84 ; Cl, 17.79; Br, 13.37.

Ce composé, comme le chloroiodure, cristallise anhydre. Conservé pendant plusieurs mois à la lumière solaire, il ne subit *aucune altération* et se distingue par suite très nettement des mélanges étudiés par MM. Herty et Boggs. Il est soluble dans l'eau, mais en subissant une décomposition d'autant plus grande que la solution est plus diluée. Le sel double se résout partiellement en ses éléments, comme cela arrive du reste pour le chloroiodure. Il est insoluble dans l'alcool concentré et froid; à l'ébullition, la quantité dissoute est très faible. Soluble à froid dans l'acide chlorhydrique, plus facilement à chaud, la solution abandonne par refroidissement des cristaux de chlorure de plomb plus ou moins souillé

de sel non transformé. Si on évapore la solution à sec, la transformation est totale. L'acide bromhydrique le dissout avec la plus grande facilité, même à froid, en le transformant en bromure de plomb. L'acide nitrique exempt de vapeurs nitreuses l'attaque à une température peu élevée ; l'acide nitreux l'attaque encore à plus basse température avec beaucoup plus d'énergie. Il est tout à fait insoluble dans l'acide acétique, à froid et même à l'ébullition, insoluble également dans le chloroforme.

Si, au lieu de prendre les proportions indiquées, on a recours à des solutions plus ou moins riches en chlorure ou bromure, on n'obtient pas de composés définis. Je pensais, par exemple, en employant le système suivant ($PbBr^2$, 4 gr. ; AmCl, 24 gr. ; H^2O, 200 gr.), obtenir un nouveau sel. Mais l'expérience a montré que dans de telles conditions, tout comme si l'on opérait avec les acides libres, le bromure était complètement décomposé et le résidu de l'opération consiste en chlorure de plomb exempt de bromure.

En opérant au contraire avec des solutions plus riches en bromures, on pouvait espérer obtenir des sels doubles plus riches en bromure de plomb, par exemple le composé $PbBrCl(PbBr^2.PbCl^2)$. Jusqu'à présent mes recherches n'ont pas abouti. Je suis arrivé cependant à reproduire le composé PbBrCl, mais c'est grâce à une méthode détournée dont je parlerai dans une prochaine communication.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 146. — Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazités ; par M. O. BOUDOUARD.

Dans une note présentée à l'Académie des Sciences (1), mon regretté maître, P. Schützenberger, et moi nous disions : « Nous sommes arrivés, après bien des efforts, à isoler une terre incolore dont le poids atomique n'est plus sensiblement modifié ni par le fractionnement au nitrate, ni par le fractionnement au sulfate ou par précipitation partielle par l'ammoniaque. Le poids atomique fixe auquel nous soyons arrivés est un nombre très voisin de 102. » Ce n'était là qu'une première indication; les fractionnements ont été multipliés, de telle façon que le poids atomique aurait une valeur très voisine de 97 au lieu de 102. Je vais exposer maintenant les déterminations qui justifient cette manière de voir.

(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 697.

(a) J'ai mélangé les oxydes dont les poids atomiques des métaux correspondants sont 102,2; 102,45; 102,6; 103; 102,4, et je les ai dissous dans l'acide nitrique. Le nitrate a été transformé en sulfate, et, après addition de sulfate de potassium pour enlever les terres du groupe cérique (1), les terres yttriques ont été précipitées par l'ammoniaque. Les hydrates, après lavage pour les débarrasser de toute trace d'alcali, ont été dissous dans l'acide nitrique. Le nitrate a été fondu à 325°; on a obtenu un sous-nitrate et une eau-mère qui ont été analysés :

Sous-nitrate.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,5675	103,0
	Oxyde obtenu...........	1,3202	

Eau-mère.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,4331	97,7
	Oxyde obtenu...........	1,2250	

Le sous-nitrate (Pa=103,0) a été transformé en nitrate et soumis à une nouvelle fusion à 325°, qui a donné les résultats suivants :

Sous-nitrate.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,6049	109,5
	Oxyde obtenu...........	0,8451	

Eau-mère.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	2,8830	100,6
	Oxyde obtenu...........	1,4680	

L'eau-mère obtenue dans le premier fractionnement (P. a. = 97,7) a elle-même été soumise à une fusion de 325°; on a obtenu un sous-nitrate et une nouvelle eau-mère qui ont été analysés :

Sous-nitrate.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	1,1898	98,7
	Oxyde obtenu...........	0,6016	

Eau-mère.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,1710	97,5
	Oxyde obtenu...........	1,5956	

(b) Dans cette seconde série, j'ai mélangé différents oxydes dont les poids atomiques des métaux correspondants varient de

(1) *Comptes rendus*, t. **126**, p. 900; *Bull. Soc. chim.*, t. **19**, p. **382**.

95,1 à 99,1 (la plus grande partie avait donné des nombres variant de 98,2 à 99,1).

Après avoir éliminé par le sulfate de potassium les terres du groupe cérique, la partie non précipitée a été additionnée d'ammoniaque, et l'hydrate, exempt d'alcali, a été dissous dans l'acide nitrique. Le nitrate obtenu a été soumis à une fusion fractionnée à 325° ; on a eu deux sous-nitrates et une eau-mère qui ont été analysés :

Sous-nitrate n° 1.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,8896	103,6
	Oxyde obtenu...........	2,0050	

Sous-nitrate n° 2.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,0230	97,5
	Oxyde obtenu...........	1,5210	

Eau-mère.

Poids atomique.	Sulfate hydraté employé.	2,8142	96,7
	Sulfate anhydre obtenu..	1,4113	

Le sous-nitrate n° 1 (P. a. = 103,6) a été transformé en nitrate et soumis à une nouvelle fusion fractionnée à 325° :

Sous-nitrate.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,3079	108,5
	Oxyde obtenu...........	1,7360	

Eau-mère.

Poids atomique.	Sulfate anhydre employé.	3,3085	98,5
	Oxyde obtenu...........	1,6711	

(c) J'ai mélangé tous les oxydes dont les poids atomiques des métaux correspondants variaient de 96 à 112; j'ai ainsi obtenu 70 grammes environ.

Après avoir éliminé les terres du groupe cérique par le sulfate de potassium, les oxydes non précipités ont été dissous dans l'acide nitrique, et la solution du nitrate neutre a été additionnée d'*hyposulfite de sodium* (160 gr. de nitrate ont été traités par 150 gr. d'hyposulfite). Il se produit un précipité; la réaction est plus rapide à chaud qu'à froid; on peut aller jusqu'à l'ébullition sans qu'il y ait dégagement de gaz sulfureux. Le précipité est recueilli sur filtre et lavé. Dans la liqueur claire, on enlève l'excès d'hyposulfite alcalin, et on ramène les terres non précipitées à l'état d'oxalates par les moyens ordinaires.

J'ai ainsi obtenu 45 gr. de terres précipitables par l'hyposulfite de sodium et 25 gr. de terres non précipitables. Je poursuis actuellement l'étude de ces deux fractions. Cette propriété de l'hyposulfite de sodium m'a semblé d'autant plus intéressante que Fresenius, dans son *Traité de Chimie qualitative* (1), indique que les sels d'yttrium ne précipitent pas par l'hyposulfite de sodium.

Les oxydes yttriques étudiés dans ces trois séries donnent des solutions presque incolores, dont le spectre d'absorption est très faible ; il est caractérisé par les longueurs d'onde suivantes :

657-653	très faible (erbium).
643-639	très faible (holmium).
537	très faible (holmium).
524-522	faible (erbium).

Les solutions, examinées sous une épaisseur de 4 centimètres, étaient saturées ; la terre était à l'état de sulfate.

Si l'on compare maintenant les résultats obtenus dans les deux premières séries, on voit que le poids atomique minimum qui ait été atteint est 96,7, et que les autres nombres obtenus se rapprochent beaucoup de 97,5. Nous sommes loin du poids atomique de l'yttrium, qui est 89,5.

M. Drossbach (2), en étudiant une monazite, a signalé l'existence probable d'une terre dont le poids atomique serait voisin de 100. De plus, en traitant les oxalates yttriques par l'acétate d'ammoniaque, il a obtenu un fractionnement ; les oxalates solubles dans l'acétate donnent des spectres d'absorption, tandis que les oxalates insolubles n'en donnent pas. Ce savant estime qu'il y a là une nouvelle série de terres, existant dans la proportion de 20 à 30 0/0.

MM. Urbain et Budichowski (3) ont fractionné les acétylacétonates des terres yttriques ; il ressort de leurs résultats numériques que le fractionnement des acétylacétonates des sables monazités possède une limite inférieure de termes indédoublables par leur méthode, limite qui ne descend pas au-dessous de 95, nombre très différent de 89, poids atomique de l'yttrium.

M. Urbain (4), par le fractionnement des éthylsulfates, a confirmé ces premiers résultats.

(1) *Traité de chimie qualitative*, 8e édit. française, p. 134.
(2) *Berichte*, t. **29**, n° 15, p. **2452** ; *Moniteur de Quesneville*, mai 1897, p. 351.
(3) *Comptes rendus*, t. **124**, p. 618.
(4) *Ibid.*, t. **126**, p. 835.

De cet ensemble de faits, devons-nous conclure à la présence d'une nouvelle terre? Ou bien avons-nous affaire à un mélange d'yttria et d'une terre à poids atomique plus élevé? Dans cette hypothèse, il faudrait admettre un mélange de 90 parties d'yttria contre 10 parties d'erbine (moyenne : 97,6), ou d'ytterbine (moyenne : 98,2), ou de terbine (moyenne : 95,7).

Je crois nécessaire de rappeler ici les travaux de Nordenskiöld qui, en 1886, concluait de la manière suivante : on est autorisé à admettre que l'*oxyde de gadolinium*, quoiqu'il ne soit pas l'oxyde d'un corps simple, mais un mélange de trois oxydes isomorphes, même lorsqu'il provient de minéraux tout à fait différents et trouvés dans des localités très éloignées l'une de l'autre, possède un poids atomique constant. Pourtant, nous avons ici affaire à un mélange isomorphe et non à une combinaison chimique. On est donc en présence d'un fait tout nouveau de la Chimie et de la Minéralogie, problème analogue à celui que l'origine des petites planètes offre aux astronomes (1).

Nordenskiöld est arrivé, en effet, au poids atomique constant 107, moyenne de dix déterminations de dix minerais d'origines différentes, faites par Nordenskiöld, Lindström, Engström et Clève; il fait, de plus, remarquer que l'écart le plus grand est 1 0/0, nombre tout à fait comparable à celui que l'on obtient dans les déterminations des poids atomiques du nickel, du cobalt, du manganèse.

Ainsi, à côté de l'oxyde de gadolinium, qui est un mélange d'yttria, d'erbine et d'ytterbine, existerait une nouvelle terre à poids atomique constant (97) qui serait un mélange d'yttria et d'ytterbine ou de terbine. Etant donnée l'intensité très faible du spectre d'absorption, il est peu probable qu'elle renferme de l'erbine en quantité appréciable.

Revenons à la première hypothèse. Est-il permis de supposer l'existence d'un nouvel élément? Si l'on parcourt la littérature des terres rares, et plus spécialement les mémoires relatifs à l'yttrium, on est frappé des divergences d'opinion des savants qui ont abordé cette question.

M. Clève, qui a obtenu 4 à 5 gr. d'yttria (2), dit, à propos de la purification de cette terre (3) : « Bien que l'yttria paraisse se trouver en abondance dans les terres brutes, il est cependant diffi-

(1) *Comptes rendus*, t. **103**, p. 795.
(2) *Comptes rendus*, t. **95**, p. 1225.
(3) *Encyclopédie de Frémy*, t. **3**, 5e cahier, p. 157.

cile de l'obtenir à l'état de pureté parfaite, et le rendement est toujours faible. Cela tient peut-être à la présence d'un oxyde intermédiaire entre l'yttria et la terbine, mais pour le moment on ne peut rien affirmer. Pour prouver l'absence ou la présence d'un tel oxyde, il reste à préparer la terbine à l'état de pureté et à étudier ses caractères qu'on ne connaît pas actuellement. »

Or, la terbine dont Delafontaine a maintenu l'existence et que Law-Smith a appelé l'oxyde de mosandrum, est caractérisée par son poids atomique (147), par sa couleur jaune et par ses sels incolores sans spectre d'absorption. Quant à son spectre d'émission, on ne peut actuellement discerner quelles raies sont dues véritablement au terbium.

M. Crookes appelle *yttria* un mélange de terres douées de fluorescences variées et dont les éléments forment une famille de corps très voisins ; espèces d'yttriums dont les poids atomiques doivent osciller autour de 89 ; enfin ces diverses yttrias donnent toutes le même spectre électrique.

Enfin, M. Lecoq de Boisbaudran nomme *yttria* la terre *(qu'on la suppose simple ou complexe)*, non fluorescente, qui produit le spectre électrique si connu et dont le poids atomique est voisin de 89 (1).

La question de l'identité et de l'unité yttrium est donc particulièrement discutée, et elle ne me paraît pas encore résolue.

Si les méthodes employées dans la chimie des terres rares sont très diverses, chacune d'elles en particulier semble avoir ses limites d'action utile. Le procédé des fractionnements (sulfates, nitrates, acétylacétonates, éthylsulfates) donne une limite inférieure de termes indédoublables, limite qui varie autour de 96. Cette limite n'est-elle qu'apparente ? C'est un point que des recherches que je poursuis actuellement parviendront peut-être à élucider.

N° 147. — Sur quelques dérivés de la tétraméthyl-diamido-benzophénone ; par M. E. GRIMAUX.

La tétraméthyl-diamido-benzophénone $CO<^{C^6H^4Az(CH^3)^2}_{C^6H^4Az(CH^3)^2}$ fournit, comme on le sait, un grand nombre de matières colorantes (violet cristallisé, bleu victoria, auramine, etc.).

J'ai voulu savoir quelle serait l'influence, sur la nature des couleurs, de l'introduction du brome et du groupe AzO^2 dans la molé-

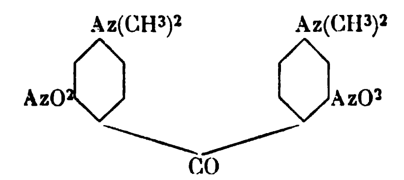
(1) *Comptes rendus*, t. 108, p. 165.

cule de la tétraméthyl-diamido-benzophénone, [illegible] est effectu[illegible] en ai préparé le dérivé dinitré et le dérivé dibromé.

Dérivé dinitré $CO<\begin{matrix}C^6H^3(AzO^2)Az(CH^3)^2\\C^6H^3(AzO^2)Az(CH^3)^2\end{matrix}$. — On dissout la cétone dans 20 parties d'acide sulfurique ordinaire, on ajoute deux molécules d'azotate de potassium, on mélange intimement et on laisse en contact 24 heures; on verse dans l'eau et on sature la solution par le carbonate de sodium. Le précipité, dont le poids correspond au rendement théorique, est une poudre orangée que l'on purifie en la dissolvant à l'ébullition dans 20 parties d'acétone, et ajoutant à la solution son égal volume d'eau tiède. Il se sépare peu à peu de petits cristaux orangés que l'on peut obtenir assez volumineux en les redissolvant dans l'acétone et abandonnant la solution à l'évaporation lente; ils sont orangés, présentent beaucoup d'éclat, et ressemblent au bichromate d'ammoniaque. Ils fondent à 165-166°.

Analyse. — Trouvé : C, 56.78 et 56.77; H, 5.66 — calculé : C, 56.98; H, 5.02.

La nitration ayant été faite en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, il est probable que les groupes AzO^2 se sont placés en méta, et que le dérivé dinitré doit être représenté par la formule :



Réduit au bain-marie par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure stanneux, il fournit une base incristallisable qui, par dessiccation, se convertit en une résine dure, facile à pulvériser, fusible entre 66 et 69°, et donnant un picrate cristallisé.

Dérivé bromé. — On prépare le dérivé bromé de la cétone en la dissolvant dans 10 parties de chloroforme et y ajoutant peu à peu deux molécules de brome. On chasse le chloroforme au bain-marie, et l'on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Les solutions acides sont précipitées par l'ammoniaque; le précipité blanc, après dessiccation, est cristallisé dans 25 parties d'alcool bouillant.

La cétone dibromée $C^{17}H^{18}Br^2Az^2O=CO<\begin{matrix}C^6H^3BrAz(CH^3)^2\\C^6H^3BrAz(CH^3)^2\end{matrix}$ cristallise en prismes durs, brillants, fusibles à 130-131°.

La cétone dinitrée et la cétone dibromée ont été condensées avec la diméthylaniline et la phényl-α-naphtylamine, par le procédé aux chlorures de phosphore et ont donné de nouvelles matières colorantes; mais celles-ci sont plus ternes que les couleurs correspondantes non nitrées et non bromées; elles paraissent cependant avoir plus de résistance au savon.

L'introduction du brome et du groupe AzO^2 dans les colorants dérivés de la tétraméthyl-diamidobenzophénone ne paraît donc pas avantageuse.

N° 148. — Action de quelques sels de cuivre sur le naphtol β; par M. R. FOSSE.

L'acétate, le formiate, le chlorure cuivrique oxydent à l'ébullition le naphtol β dissous dans l'eau bouillante et donnent du β-binaphtol.

Action de l'acétate de cuivre. — On dissout 20 gr. de napthol β dans de l'eau distillée bouillante, on ajoute à l'ébullition et par petites portions, 20 gr. d'acétate de cuivre, des flocons se séparent et de l'oxydule de cuivre se précipite. En ajoutant un peu d'AzH^3 pour saturer l'acide acétique mis en liberté, on favorise l'oxydation et une nouvelle quantité de binaphtol se forme. — On ajoute de l'HCl pour dissoudre Cu^2O qui recouvre le binaphtol et on lave le résidu à l'eau bouillante pour dissoudre le naphtol qui n'a pas été transformé. — Le résidu est dissous dans la soude étendue, filtré, acidulé et lavé à l'eau bouillante; on obtient ainsi un produit d'un blanc tout à fait pur. Il se sublime facilement en belles aiguilles incolores ou légèrement jaunes si la sublimation n'a pas été ménagée; cette propriété n'est pas indiquée par les auteurs pour le binaphtol β préparé par les autres procédés. Je me suis assuré qu'il la possédait en préparant du β-binaphtol par le perchlorure de fer. — J'ai obtenu, par sublimation, des aiguilles incolores présentant le même point de fusion, 217°, que le corps que j'ai préparé.

Ce corps est soluble dans l'alcool, les alcalis, il donne, avec le perchlorure de fer, une teinte verdâtre, l'acide azotique le colore en vert foncé.

L'analyse a donné : matière, $0^{gr},241$; CO^2, $0^{gr},74$; H^2O, $0^{gr},101$ — trouvé : C, 83.74 ; H, 4.65 ; O, 11.65 — théorie pour $C^{20}H^{14}O^2$: C, 83.91 ; H, 4.89 ; O, 11.20.

Walder a transformé le binaphtol par la poudre de zinc en α-α-

binaphtyle, la soudure des 2 molécules de naphtol a donc lieu en α-α.

$$\begin{array}{l} \alpha\, C^{10}H^6\text{-}OH\text{-}\beta \\ \quad | \\ \alpha\, C^{10}H^6\text{-}OH\text{-}\beta \end{array}.$$

Un grand nombre de formules de constitution peuvent représenter ce corps là.

Le formiate, le chlorure, l'azotate de cuivre ammoniacal donnent également du β-binaphtol; le tartrate cupropotassique, le sulfate de cuivre n'en donnent pas.

Lorsqu'on fait réagir dans les mêmes conditions l'acétate de cuivre sur le naphtol α, on obtient un précipité violet foncé; je n'ai pu encore faire cristalliser ce produit. Toutefois, cette réaction peut permettre de distinguer les 2 naphtols, le naphtol α donnant un précipité violet foncé, le naphtol β un précipité jaune mêlé d'oxyde cuivreux.

N° 149. — Action du bromure d'éthylène sur le ββ-binaphtol; par M. R. FOSSE.

On a traité en tube clos, à 150° environ, 28gr,6 de binaphtol, 11gr,2 de potasse en solution alcoolique, par 18gr,8 de bromure d'éthylène.

Le produit de la réaction est formé de deux parties : la partie liquide renferme du binaphtol inaltéré dissous dans KOH, la partie solide est un mélange de KBr et d'une substance insoluble dans les alcalis. Ce corps, lavé aux alcalis, à l'eau, puis cristallisé dans l'alcool, fond à 196-197°.

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$C^2H^4Br^2 + C^{20}H^{12}\left\langle\begin{array}{l} OK \\ OK \end{array}\right. = 2KBr + C^{20}H^{12}\left\langle\begin{array}{l} O\text{-}CH^2 \\ \quad\ \ | \\ O\text{-}CH^2 \end{array}\right..$$

Elle est analogue à celle de $C^2H^4Br^2$ sur le naphtol β potassé :

$$C^2H^4Br^2 + 2C^{10}H^7OK = 2KBr + \begin{array}{l} C^{10}H^7\text{-}O\text{-}CH^2 \\ \qquad\qquad\ | \\ C^{10}H^7\text{-}O\text{-}CH^2 \end{array}.$$

L'analyse conduit bien à la formule :

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6\text{-}O\text{-}CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ C^{10}H^6\text{-}O\text{-}CH^2 \end{array}\ C^{22}H^{16}O^2.$$

1re Analyse. — Matière, 0gr,321; CO^2, 0gr,9967; H^2O, 0gr,15 —

trouvé : C, 84.72 ; H, 5.19; O, 10.09 — Théorie pour $C^{22}H^{16}O^{2}$: C, 84.61 ; H. 5.12 ; O, 10.27.

2° Analyse. — Matière, $0^{gr},2845$; CO^{2}, $0^{gr},8841$; $H^{2}O$, $0^{gr},132$ — trouvé : C, 84.84 ; H, 5.15 ; O, 10.01.

La formule de ce corps est :

$$\begin{array}{l} \alpha\ C^{10}H^{6}\text{-}\overset{\beta}{O}\text{-}CH^{2} \\ \quad\ \ | \qquad\quad\ | \\ \alpha\ C^{10}H^{6}\text{-}\underset{\beta}{O}\text{-}CH^{2} \end{array}.$$

C'est l'éther du glycol et du β-binaphtol.

N° 150. — Action du chlorure de méthylène sur le ββ-binaphtol ; par M. R. FOSSE.

On a fait réagir en tube clos $28^{gr},6$ de binaphtol, $11^{gr},2$ de potasse, le tout dissous dans l'alcool sur $8^{gr},5$ de $CH^{2}Cl^{2}$. On obtient un résidu mêlé de KCl, insoluble dans l'eau et les alcalis. Après l'avoir lavé à l'eau et aux alcalis, on l'a dissous dans un mélange d'alcool et d'éther ; par évaporation dans le vide, on a obtenu une substance à cassure vitreuse, mal cristallisée.

Ce corps s'est formé d'après l'équation :

$$CH^{2}Cl^{2} + C^{20}H^{12}{<}{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}} = 2KBr + C^{20}H^{12}{<}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}{>}CH^{2}.$$

L'analyse confirme la formule de ce corps : matière, $0^{gr},4452$; CO^{2}, $1^{gr},3705$; $H^{2}O$, $0^{gr},198$ — trouvé : C, 83.95 ; H, 4.94 ; O, 11.11 — théorie pour $CH^{2}{<}{\begin{matrix}O\text{-}C^{10}H^{6}\\ \quad\ |\\O\text{-}C^{14}H^{6}\end{matrix}}$: C, 84.56 ; H, 4.69 ; O, 10.75.

Éther acétique du β-binaphtol. — On a fait réagir au B.-M $28^{gr},8$ de β-binaphtol sur 16 gr. de chlorure d'acétyle. — Lorsqu'il ne s'est plus dégagé d'HCl, la masse à été lavée à l'eau, puis à la soude. Le produit lavé et séché, a été cristallisé dans l'alcool.

L'analyse donne : matière, $0^{gr},3565$; CO^{2}, $0^{gr},161$; $H^{2}O$, $1^{gr},0121$ — trouvé : C, 77.42 ; H, 5.01 ; O, 17.57 — théorie pour $C^{24}H^{18}O^{4}$: C, 77.83 ; H, 4.86 ; O, 17.31.

Sa formule est :

$$\begin{array}{l} C^{10}H^{6}\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^{3} \\ | \\ C^{10}H^{6}\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^{3} \end{array}.$$

Ce corps fond à 109°. Insoluble dans les alcalis. Soluble dans l'alcool, l'éther. — Il donne une coloration rose par $SO^{4}H^{2}$.

N° 151. — Bases pyridiques : thermochimie ; par M. Marcel DELÉPINE.

Un certain nombre de modes de synthèse des dérivés pyridiques consistent en une élimination d'eau entre une fonction amine et une fonction aldéhydique ou acétonique.

Je me bornerai ici à l'étude de la pyridine elle-même et à celle de ses hydrures. Ces premiers termes offrent peu de synthèses directes que l'on puisse considérer comme résultant du conflit unique d'une fonction aldéhyde et d'une fonction azotée, mais il en existe une, extrêmement importante, car elle constitue en même temps le lien qui unit la série grasse à la série pyridique : c'est la synthèse de la tétrahydropyridine ou pipéridéine par le δ-aminovaléraldéhyde :

CH²
CH² CH²
CH² CHO
AzH²
=
CH²
CH² CH
CH² CH
AzH
+ H²O

Il est vrai que la pipéridéine C^5H^9Az n'est bien connue que sous une forme polymérisée $(C^5H^9Az)^2$; mais j'ai cru devoir aborder la question pour jeter un premier aperçu sur les relations thermochimiques qui existent dans cette série. A cet effet, j'ai étudié les corps suivants : pyridine, pipéridine, chloropipéridine, pipéridéine, δ-aminovaléraldéhyde.

Pyridine C^5H^5Az et *pipéridine* $C^5H^{11}Az$. — Ces deux substances avaient déjà été étudiées par Thomsen qui les avait brûlées sous forme gazeuse. Je me suis permis de refaire cette étude en les brûlant sous forme liquide, puis déterminant leurs chaleurs de volatilisation et leurs chaleurs spécifiques. Voici l'ensemble des résultats rapportés à 1 molécule :

	Pyridine.	Pipéridine.
Chaleur spécifique (entre 16 et 96-98°)	cal 33,5	cal 44,11
Chaleur de volatilisation	Cal 8,57	Cal 7,9
Chaleur de combustion, à l'état liquide, à vol. const.	661,68	825,21
Chaleur de combustion, à l'état liquide, à press. const.	665,1	826,5
Chaleur de combustion, à l'état gazeux à press. const.	673,7	834,4
Chaleur de formation, à l'état liquide	—21,1	+24,5
Chaleur de formation, à l'état gazeux	—29,7	+16,6

Thomsen avait trouvé respectivement pour chaleurs de combus-

tion de la pyridine et de la pipéridine à l'état gazeux : $675^{Cal},1$ et $833^{Cal},8$. Les différences sont minimes.

Chloropipéridine $C^5H^{10}AzCl$. — Ce corps est le point de départ de la préparation de la tétrahydropyridine C^5H^9Az; Lellmann et Geller (1) ont conseillé comme très avantageux de le préparer en ajoutant à une solution bouillante de chlorure de chaux la pipéridine étendue de 1 vol. d'eau. C'est là un fort mauvais procédé, car la chaleur altère rapidement le chlorure et le rend impropre à la chloruration; j'ai observé que si l'on mêlait simplement à froid le chlorure de chaux avec la pipéridine, on déplaçait la chaux sous forme d'hydrate qui englobe les gouttelettes de chloropipéridine formée; en effet, l'addition d'une quantité d'acide acétique correspondant à la pipéridine dissout la chaux et met aussitôt en liberté la chloropipéridine qui s'est formée en quantité théorique :

$$C^5H^{10}.AzH + ClOCa^{1/2} = C^5H^{10}.AzCl + Ca^{1/2}OH.$$

Il est si vrai que la chloropipéridine existe avant l'addition de l'acide, qu'il suffit d'employer les hypochlorites de soude ou de potasse concentrés du commerce pour obtenir instantanément la chloropipéridine en dose théorique; la majeure partie vient surnager sous forme d'une huile d'odeur suffocante; le reste s'extrait facilement avec un peu d'éther. Ceci montre que dans cette réaction l'alcali soluble est déplacé :

$$C^5H^{10}.AzH + ClOK = C^5H^{10}.AzCl + KOH.$$

Le corps formé est d'ailleurs indentique à celui décrit par Lellmann :

Point d'ébullition observé	58°	sous	39^{mm}	de Hg
— —	55	—	30	—
— — (d'après Lellmann).....	52	—	25	—

Analyse. — Trouvé : Cl, 29.70 — calculé : Cl, 29.79 0/0.

J'ai déterminé la densité de ce liquide, et trouvé :

$$D_4^0 = 1.0667; \qquad D_4^{17} = 1.0517.$$

Conservée pendant plusieurs mois, la chloropipéridine se transforme en chlorhydrate de pipéridine, d'une part, pendant que, d'autre part, il se forme un chlorhydrate d'une base noire peu soluble dans l'eau, quoique déliquescente, et contenant beaucoup moins d'hydrogène que la substance primitive, conséquence néces-

(1) *D. ch. G.*, t. **21**, p. 1922.

saire, puisque le chlorhydrate de pipéridine contient H^2 de plus que la chloropipéridine.

La chloropipéridine a dégagé par gramme :

6606,2, 6623,3 et 6593,8; en moyenne $6607^{cal},8$;

D'où l'on déduit, pour la combustion, d'après l'équation suivante :

$$C^5H^{10}AzCl \text{ liq.} + 7,25O^2 = 5CO^2 + 4,5H^2O \text{ liq.} + HCl \text{ diss.} + Az,$$

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.	789,6
— à press. const.	790,6

et pour chaleur de formation :

$$C^5 + H^{10} + Az + Cl = C^5H^{10}AzCl \text{ liq.} \ldots\ldots \quad +30^{Cal},8$$

soit $28^{Cal},3$ pour chaleur de substitution de Cl à H dans AzH d'après l'équation :

$$C^5H^{10}AzH \text{ liq.} + Cl^2 \text{ gaz} = C^5H^{10}AzCl \text{ liq.} + HCl \text{ gaz.}$$

C'est la valeur moyenne de la chaleur de substitution de Cl à H dans les composés organiques. Quant à la réaction génératrice, sous la forme :

$$C^5H^{10}AzH \text{ diss.} + ClOH \text{ diss.} = C^5H^{10}AzCl \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.},$$

elle dégage $37^{Cal},2$. Comme les alcalis dégagent au plus 10^{Cal}, en s'unissant à l'acide hypochloreux, on s'explique parfaitement leur déplacement par la pipéridine; le fait est palpable quand cet alcali est peu soluble comme la chaux. Mais ce déplacement ne résulte pas d'une simple substitution d'une base à une autre, la réaction étant en réalité plus complexe et la mise en liberté de la chaux résultant de la destruction de l'acide hypochloreux. La chloropipéridine peut être regardée comme un alcalamide dérivé de cet acide et de la pipéridine.

Bromopipéridine $C^5H^{10}AzBr$. — On obtient également ce corps en quantité théorique, par l'emploi de l'hypobromite de soude fraîchement préparé. C'est une huile jaune, très pesante, d'odeur vive, suffocante, encore plus altérable que la chloropipéridine, se remplissant rapidement de cristaux de bromhydrate de pipéridine et déflagrant spontanément après un certain temps. Je n'y ai dosé que le brome; trouvé 48.2 au lieu de 48.7 0/0.

Pipéridéine C^5H^9Az, mieux *dipipéridéine* $(C^5H^9Az)^2$. — Ce corps s'obtient facilement par l'action de la potasse alcoolique sur la chloropipéridine :

$$C^5H^{10}AzCl + KOH = C^5H^9Az + KCl + H^2O.$$

On chasse l'alcool, on reprend le résidu par l'éther et on distille dans le vide à feu nu; on obtient ainsi du premier coup une base distillant à 220-222° sous 36 mm. de Hg, à 218° sous 32 mm. Le liquide distillé ne tarde pas à se solidifier en magnifiques cristaux qu'un lavage à l'alcool donne purs. Ils fondent à 61°. Il résulte des recherches de Lellmann et Schwaderer (1) que ce corps est un polymère de formule $(C^5H^9Az)^2$.

La combustion calorimétrique a donné par gramme :

9236,0, 9237,7 et 9226,5; en moyenne 9233^{cal},4;

d'où, pour 1 mol. simple = 83 gr.

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.	766,37
— à press. const.	767,4

et pour chaleur de formation d'une molécule double = 166 gr.

$$2(C^5 + H^9 + Az) = (C^5H^9Az)^2 \text{ sol.} \ldots\ldots + 2 \times 14^{Cal},6$$

δ-*aminovaléraldéhyde* $C^5H^{11}AzO$. — Je me suis facilement procuré ce corps pur en suivant les indications précises de Wolfenstein (2). Sa combustion dans la bombe a dégagé par gramme :

7958,6 et 7992,8; en moyenne 7975^{cal},7;

soit pour $C^5H^{11}AzO$ = 101 gr. :

	Cal
Chaleur de combustion à vol. const.	805,55
— à press. const.	806,55
Chaleur de formation....................	+41,45

Tels sont les résultats dans cette série. Le plus important réside dans l'équation suivante :

$$\underset{\delta\text{-aminovaléraldéhyde.}}{2C^5H^{11}AzO \text{ sol.}} = \underset{\text{Dipipéridéine.}}{(C^5H^9Az)^2 \text{ sol.}} + 2H^2O \text{ sol.} + 2 \times 40^{Cal},5.$$

Le dégagement de chaleur est très grand et nous explique l'impossibilité d'effectuer la réaction inverse; il est vrai qu'il s'agit ici

(1) *D. ch. G.*, t. **22**, p. 1318.
(2) *D. ch. G.*, t. **25**, p. 2777; 1892.

d'un cas exceptionnel; il faudrait retrancher de $40^{Cal},5$ la valeur inconnue de la chaleur de polymérisation de $2C^5H^9Az$ en $(C^5H^9Az)^2$; mais, même en supposant cette valeur égale, par exemple, à celle de la polymérisation de l'amylène C^5H^{10} en diamylène $(C^5H^{10})^2$, soit $11^{Cal},8$, il resterait encore un chiffre très fort, analogue à ceux que j'ai signalés dans la série quinoléique (*Bull.*, t. **19**, p. 403) et susceptible des mêmes déductions.

L'hydrogénation de la pyridine et l'oxydation de la pipéridine sont des réactions exothermiques :

$$C^5H^5Az \text{ liq.} + 3H^2 \text{ gaz} = C^5H^{11}Az \text{ liq.} + 3 \times 15^{Cal},2,$$

$$C^5H^5Az \text{ liq.} + 2H^2 \text{ gaz} = {}^1/_2(C^5H^9Az)^2 \text{ sol.} + 2 \times 17^{Cal},8,$$

$$C^5H^{11}Az \text{ diss.} + H^2O^2 \text{ liq.} = C^5H^{11}AzO \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.} + 35^{Cal},2 + D.$$

D étant la chaleur de dissolution de l'aminovaléraldéhyde.

Enfin, comme pour les quinoléines, la chaleur de formation de la pyridine est faible et négative.

N° 152. — Action de la diméthylpipérazine sur quelques carbonates phénoliques. Combinaisons phénoliques de la diméthylpipérazine; par MM. P. CAZENEUVE et MOREAU.

Nous avons étudié dans un mémoire précédent l'action de la pipérazine (1) sur les carbonates phénoliques et en particulier sur les carbonates phénylique, gaïacolique et naphtoliques α et β.

Faisant réagir cette diazine sur ces carbonates au sein de l'alcool avec le concours d'une ébullition prolongée, nous avons obtenu des diuréthanes aromatiques de cette base.

Nous avons pensé que la diméthylpipérazine, qu'on envisage comme la pipérazine avec deux substitutions méthylées, donnerait des corps analogues homologues du précédent.

Il n'en est rien.

La diméthylpipérazine, à laquelle on attribue la formule

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH \quad CH^2 \\ AzH \langle \quad \rangle AzH \\ CH^2 \quad CH\text{-}CH^3 \end{array}$$

se comporte tout autrement que la pipérazine au sein de l'alcool à 93° à l'ébullition, en présence des éthers carboniques aromatiques,

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. **19-20**, p. 185.

à tel point qu'on peut se demander si cette diméthylpipérazine, considérée comme une pipérazine diméthylée par substitution, ne serait pas un corps différent.

Au lieu d'uréthanes, elle donne tout simplement des combinaisons phénoliques avec dégagement de CO^2. (Le produit avec lequel nous avons opéré nous a été fourni par la maison Fred. Bayer et Cie et était une solution aqueuse à 50 0/0 de diméthylpipérazine, sans que nous puissions savoir si nous avions affaire au corps *a*-αβ' ou au corps *b*-αβ' ou encore à un mélange de ces deux corps stéréochimiquement isomères.)

Dans l'espèce, il importe peu au point de vue de l'action que nous avons à envisager, les deux stéréo-isomères devant probablement se comporter de même.

La constance des points de fusion, dans les composés phénoliques que nous décrirons, nous donne cependant à penser que nous avons affaire non pas à un mélange des corps *a* et *b*, mais à l'un ou à l'autre.

La diméthylpipérazine, chauffée au sein de l'alcool à 93° avec les carbonates de phényle, de gaïacol et de naphtol dans les mêmes conditions que la pipérazine, dégage l'acide carbonique et donne des combinaisons phénoliques correspondant à la formule :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH \quad CH^2 \\ R,AzH\langle\qquad\rangle AzH,R \\ CH^2 \quad CH\text{-}CH^3 \end{array}$$

R étant $C^6H^5.OH$, $C^6H^4<^{OH}_{OCH^3}$, $C^{10}H^7OH$, etc.

Ces combinaisons n'ont pas encore été décrites. Sans aucun doute, le mode de préparation qui paraîtra préférable pour obtenir ces combinaisons phénoliques, sera de faire réagir 2 molécules de phénol sur 1 molécule de diméthylpipérazine par simple chauffe au sein de l'alcool, ou au sein de l'éther, puis d'évaporer doucement jusqu'à cristallisation.

Les circonstances imprévues dans lesquelles nous avons obtenu ces combinaisons méritent une mention; telle est l'objet de cette note, consacrée également à la description des corps obtenus.

a) *Action de la diméthylpipérazine sur le carbonate de phényle. Diphénate de diméthylpipérazine.* — Dans la première opération que nous avons effectuée, nous avons opéré dans les conditions semblables à celles où nous avons obtenu la diuréthane phénylique de la pipérazine. 1 molécule de diméthylpipérazine et 1 molécule

de carbonate phénylique ont été chauffées au sein de l'alcool à 93° pendant 24 heures.

Nous avons opéré sur 107 gr. carbonate de phénol, 57 gr. diméthylpipérazine et 300 gr. alcool à 93°.

Nous avons distillé les 2/3 de l'alcool au bain-marie. Par refroidissement, nous avons obtenu une masse cristalline en cristaux durs et volumineux, pesant 85 gr., c'est-à-dire sensiblement la moitié du poids des substances solides employées.

Ces cristaux essorés étaient presque purs.

Ils correspondent à la formule du diphénate de diméthylpipérazine :

$$C^6H^5.OH.AzH\langle\begin{matrix} C^2H^3\langle^{CH^3} \\ C^2H^3\langle_{CH^3} \end{matrix}\rangle AzH.C^6H^5.OH.$$

Le dosage d'azote nous a donné 9,10.

La théorie exige 9,27.

Ce corps peut cristalliser au sein de l'éther en cristaux volumineux brillants qui sont à deux axes, appartenant au système monoclinique ou triclinique, sans qu'il ait été encore possible de faire une mesure exacte en raison de l'opacification du corps à l'air. Ils ont une saveur brûlante de phénol.

Ils fondent à 86°.

Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et la nitrobenzine, ainsi que dans la glycérine à chaud. Sous l'action de HCl, le phénol est facilement mis en liberté.

Reprenant l'étude de cette action de la diméthylpipérazine sur le carbonate de phénol, en renouvelant l'expérience nous avons constaté que la réaction était promptement terminée et n'exigeait qu'une demi-heure au plus pour donner le diphénate.

Si on arrête l'action au bout de cinq minutes d'ébullition, on constate, en précipitant par l'eau, la formation d'un corps dense, liquide, qui n'est autre chose que du carbonate mixte d'éthyle phényle $CO<^{OC^2H^5}_{OC^6H^5}$.

Prolongeant l'ébullition, il se dégage régulièrement de l'acide carbonique et finalement on obtient la combinaison cristallisable de diphénate de diméthylpipérazine.

Nous n'avons pu recueillir trace d'uréthanes et de diuréthanes de la diméthylpipérazine.

b) Action de la diméthylpipérazine sur le carbonate de gaïacol. Digaïacolate de diméthylpipérazine. — En chauffant molécule à

molécule le carbonate de gaïacol et la diméthylpipérazine au sein de l'alcool à 93°, on obtient un dégagement régulier d'acide carbonique.

Il se forme du digaïacolate du diméthylpipérazine.

L'opération a été faite avec 68 gr. de carbonate de gaïacol, 28gr,50 de diméthylpipérazine et 150 gr. d'alcool à 93°.

La solution alcoolique, après ébullition jusqu'à cessation de dégagement d'acide carbonique, est concentrée au 2/3. On obtient un liquide sirupeux coloré en rouge qui cristallise bientôt en masse. On lave les cristaux avec de l'éther froid à 65°, puis on fait cristalliser dans l'éther à 65° chaud. On obtient ainsi des houppes soyeuses rappelant comme aspect le chlorhydrate de morphine.

Ce corps se comporte aux réactifs comme un gaïacolate et l'analyse indique un digaïacolate de diméthylpipérazine de la formule :

$$\begin{matrix} CH^3O \\ HO \end{matrix} \!\!>\! C^6H^4 . AzH \!<\! \begin{matrix} C^2H^3 \!<\! CH^3 \\ C^2H^3 \!<\! CH^3 \end{matrix} \!>\! AzH . C^6H^4 \!<\! \begin{matrix} OH \\ OCH^3 \end{matrix} .$$

Ce digaïacolate a une saveur rappelant le gaïacol. Il fond à 66-67°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, très soluble dans le chloroforme, soluble dans la benzine, la nitrobenzine qui se colore en jaune foncé. Il se dissout dans la glycérine. L'acide sulfurique le dissout à froid et se colore en rouge à chaud.

Le gaïacol est mis en liberté par les acides.

d) Action de la diméthylpipérazine sur le carbonate de naphtol-α. Dinaphtolate-α de diméthylpipérazine. — On chauffe 3/4 d'heure à l'ébullition 28gr,50 de diméthylpipérazine, 78gr,50 de carbonate de naphtol-α au sein de 150 gr. d'alcool à 93°. Il se dégage régulièrement de l'acide carbonique en même temps que le carbonate de naphtol, insoluble dans le mélange, disparaît peu à peu. On évapore au bain-marie à moitié, on laisse cristalliser.

Deux cristallisations dans l'alcool à 93° bouillant donnent un produit cristallisé à peine coloré, donnant à l'analyse Az, 6,83 0/0. La formule :

$$C^{10}H^8O\text{-}AzH \!<\! \begin{matrix} C^2H^3 \!<\! CH^3 \\ C^2H^3 \!<\! CH^3 \end{matrix} \!>\! AzH, C^{10}H^8O$$

exige 6,96 0/0.

Ce dinaphtolate-α fond à 147°. Il est un peu soluble dans l'eau à chaud et se précipite par le refroidissement. Il est soluble dans

l'alcool, le chloroforme, la nitrobenzine, peu soluble dans l'éther et la benzine.

Comme les autres composés phénoliques précédents, il se décompose facilement sous l'influence des acides forts ou des bases.

d) Dinaphtolate-β de la diméthylpipérazine. — L'action de la diméthylpipérazine sur le carbonate de naphtol-β est absolument parallèle à l'action sur le carbonate de naphtol-α.

Nous avons obtenu un dinaphtolate-β de diméthylpipérazine beaucoup plus soluble dans l'alcool que le dérivé α. On le fait cristalliser très pur dans l'éther chaud.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et la nitrobenzine. Il fond à 93°.

N° 153. — Sur l'essence de violette extraite de l'essence de lemon grass; par M. J. ZIEGLER.

Dans le 7° fascicule des *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (1), M. F. Tiemann a fait deux communications volumineuses sur les cétones de la violette et le dédoublement de l'ionone en deux variétés (l'ionone α et β).

Il est regrettable que malgré leur étendue, ces travaux ne contribuent pas encore à répandre assez de lumière sur une invention de la classe des parfums de violette que j'ai faite il y a deux ans et qui est plus généralement connue par divers brevets (2).

Si l'on emploie au lieu de citral de l'essence brute de lemon grass ou, ce qui est encore préférable, celles de ses parties, dont on a séparé par la distillation les autres parties correspondant au citral, de sorte qu'elles aient un point d'ébullition de 115 à 130° sous 12 mm. de pression, on obtient des résultats autres que M. Tiemann en les faisant bouillir avec de l'acétone, une solution d'hypochlorite de chaux et de l'alcool, en ajoutant du nitrate de cobalt, le produit se distingue par des différences remarquables de la pseudo-ionone.

Il se produit une essence ne contenant pas de chlore, presque sans odeur, d'un poids spécifique de 0.898 à 20°, et dont le point d'ébullition est généralement de 155 à 170° sous une pression de 12 mm., tandis que le produit de M. Tiemann (3) a un poids spécifique de 0,9044 et qu'il bout à une température de 143 à 145° sous 12 mm. de pression.

(1) *D. ch. G.*, t. 31, p. 808 et 867.

(2) Brevet français n° 260319, brevet anglais n° 26350, brevet américain de décembre 1896, demande de brevet allemand Pat n° 9386 du 7 octobre 1896.

(3) *D. ch. G.*, t. 26, p. 2692, brevet allemand n° 73089.

On donne comme indice de réfraction de la pseudo-ionone n, D = 1,527, tandis que celui de mon produit est n, D = 1,531.

L'analyse de ce produit, que j'appelle essence de pseudo-violette, a donné le résultat suivant : (I) 0^{gr},2502 ont donné 0^{gr},7480 CO^2 et 0^{gr},2364 H^2O ; (II) 0^{gr},1918 ont donné 0^{gr},5722 CO^2 et 0^{gr},1768 H^2O — soit en centièmes, calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C, 81.25 ; H, 10.41 — trouvé : (I) C, 81.53 ; H, 10.49 — (II) C, 81.36 ; H, 10.24.

Si on traite dans une solution alcoolique par la semi-carbazide, environ 70 à 85 0/0 du poids de l'essence s'en séparent comme semicarbazone, d'un point de fusion de 143°.

L'analyse élémentaire de la semi-carbazone de la pseudo-violette a donné : (I) 0^{gr},2848 ont donné 0.7005 CO^2 et 0.2435 H^2O ; (II) 0^{gr},2150 ont donné 0.5308 CO^2 et 0.1764 H^2O ; (III) 0^{gr},1635 ont donné 26 cc. Az (708 mm. et 19°) : (IV) 0^{gr},1375 ont donné 22^{cc},2 Az (711 mm. et 20°) — soit en centièmes, calculé pour $C^{14}H^{23}Az^3O$: C, 67.47 ; H, 9.24 ; Az, 16.66 — trouvé : (I) C, 67.08 ; H, 9.50 — (II) C, 67.33 ; H, 9.11 — (III) Az, 17.09 — (IV) Az, 17.28.

Si on fait bouillir l'essence de pseudo-violette avec une solution de bisulfate de soude de 10 à 11° B. pendant plusieurs jours (environ 100 heures), en remuant énergiquement, il se forme un produit isomérique qui a été introduit dans le commerce sous le nom d'essence de violette artificielle.

Cette essence de violette, débarrassée du produit de la distillation de la tête par des fractionnements répétés, est une huile d'un vert jaunâtre sentant l'essence de bois de santal.

Elle bout sous une pression de 12 mm. de 140 à 150° (le produit principal de 145 à 150°) à la pression ordinaire de 260 à 265° (711 mm.) presque sans décomposition, ou de 282 à 273° sous 760 mm. de pression. Son poids spécifique est de 0.952 à 15°, l'indice de réfraction qui a été trouvé est n D = 1.512 à 20°.

Selon M. Tiemann (1), l'ionone sous une pression de 12 mm. a un point d'ébullition de 126 à 128°, un poids spécifique de 0.9351 à 20° et un indice de réfraction de n D = 1.507.

L'analyse de l'essence de violette a donné le résultat suivant : (I) 0^{gr},2228 ont donné 0.6658 CO^2 et 0^{gr},2102 H^2O ; (II) 0^{gr},2594 ont donné 0,7748 CO^2 et 0.2576 H^2O ; (III) 0^{gr},2434 ont donné 0.7242 CO^2 et 0.2250 H^2O — soit en centièmes, calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C, 81.25 ; H, 10.41 — trouvé : (I) C, 81.06 ; H, 10.55 — (II) C, 81.45 ; H, 11,00 — (III) C, 81.14 ; H, 10.27.

(1) *C. ch. G.*, t. **26**, p. 2693 (voir HARMANT et REIMER, brevet allemand, brevet francais n° 26350).

L'essence de violette se distingue de l'ionone par son parfum de bois de santal puissant et persistant à l'état concentré, passant au pur parfum de violette dans une solution alcoolique atténuée ou dans d'autres solutions extrêmement diluées, tandis que l'ionone est d'une odeur moins intense rappelant plus l'odeur de la fleur de vigne.

L'essence de violette, ainsi que l'ionone, donne une semicarbazone, mais tandis que cette dernière fond à une température de 109 à 110° (1), le point de fusion de la semicarbazone de l'essence de violette qui cristallise dans la ligroïne, point d'ébullition 105-140°, en de longues aiguilles d'un brillant de soie, est à 142°.

La combinaison de la phénylhydrazine parabromée de l'essence de violette fond à 146°; le point de fusion de la combinaison correspondant de l'ionone a été récemment donné par M. Tiemann à 142-143° (2).

Tandis que la pseudo-ionone et l'ionone proviennent du géranial (citral), les corps nouveaux que j'ai obtenus dans mon procédé ont pris naissance par des autres aldéhydes contenues dans l'essence de lemon grass (3) dont l'existence a été déjà signalée par MM. Barbier et Bouveault (4).

N° 154. — Sur les cétones à odeur de violette et les combinaisons de la série du citral qui s'y rattachent (*Suite*); par **M. F. TIEMANN.**

Linalol. — Le linalol se distingue par son activité optique des trois termes de la série du citral qui viennent d'être décrits. Traité par les oxydants, il fournit facilement de la méthylhepténone naturelle. Sous la même pression, son point d'ébullition est plus bas que celui de l'alcool primaire isomérique, le géraniol (sous la pression atmosphérique : linalol, 190-195°; géraniol, 230° environ). Une seule formule rend compte de ces trois propriétés :

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CH^2\text{-}CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH).CH{=}CH^2$$

Diméthyl-2.6-octadiène-2.7-ol-6.

(1) *D. ch. G.*, t. **27**, p. 1754.

(2) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 852.

(3) Un travail détaillé sera publié sous peu sur la séparation et la détermination des aldéhydes provenant de l'huile de lemon grass, et sur leur rapport avec les cétones de violette provenant de l'essence de lemon grass.

(4) *Comptes rendus*, t. **18**, p. 983-986, 1050-1052; t. **21**, p. 1159-1162; t. **22**, p. 393-395, 795-796.

M. R. Schmidt et moi, en faisant agir l'iodure d'allyle et le zinc sur le méthylhepténone, avons obtenu un *homolinalol* dont les propriétés sont d'accord avec la formule précédente.

Les deux formules proposées par MM. Barbier et Bouveault pour représenter la constitution du linalol ne peuvent être admises. La première :

$$CH^3\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}=CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}H\text{-}C(OH)=CH^2$$

est en réalité une forme desmotropique d'une acétone ne renfermant qu'une double liaison

$$CH^3\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}=CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}H\text{-}CO\text{-}CH^3$$

forme éminemment instable, comme on sait; la seconde formule :

$$CH^3\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}=CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}H\text{-}CH=CH.OH$$

est la forme desmotropique du citronellal :

$$CH^3\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}=CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}H\text{-}CH^2\text{-}CHO$$

Si l'une de ces formules représentait le linalol, celui-ci devrait, au moins dans certains cas, réagir comme une méthylcétone ou comme le citronellal, ce qui n'a jamais été signalé jusqu'ici.

Les essences renferment en général un mélange des modifications droite et gauche du linalol ; les linalols de différentes provenances possèdent par conséquent des pouvoirs rotatoires variables. La modification gauche est la moins stable ; les agents chimiques, et particulièrement les acides, la transforment plus ou moins complètement en modification droite et en carbures, tels que le dipentène, le terpinène, etc. C'est pourquoi les échantillons de linalol gauche, soumis durant quelque temps à l'action des acides, ne présentent plus qu'une faible rotation à gauche, ou même un pouvoir dextrogyre plus ou moins prononcé,

Sous les noms d'*aurantiol*, de *lavendol*, de *nérolol*, on a décrit des mélanges de linalols droit et gauche. Les modifications les plus pures qui aient été retirées des essences, l'ont été de l'essence de coriandre [*coriandrol* de M. Barbier, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **9**, p. 914] et de l'essence de licari kanali [*licaréol* de MM. Barbier et Bouveault, *Ibid.* (3), t. **9**, p. 1002].

Chauffé à 100-120° avec de l'anhydride acétique, le linalol ne se transforme que lentement et incomplètement en *acétate de linalyle*. L'éthérification n'est pas sensiblement accélérée par l'addition d'acétate de sodium. Si la température monte à 140-150°, suivant la durée de la chauffe, une partie du linalol gauche est transformé en linalol droit, et même tous deux en géraniol. Ce dernier s'éthérifiant facilement, le produit final est donc un mélange dextrogyre ou légèrement lévogyre de linalols et d'acétate de géranyle. Le géraniol peut être extrait de ce mélange au moyen du chlorure de calcium et caractérisé par son diphénylcarbamate, fusible à 83° [Bouchardat, *C. R.*, t. **116**, p. 1253; Bertram et Gildemeister, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **49**, p. 192].

L'interprétation de M. Barbier, de la formation d'un nouvel alcool, le *licarhodol* se trouve, d'après cela, inutile et inexacte.

Hydratées sous l'action de l'acide sulfurique dilué, les deux modifications du linalol se transforment en hydrate de terpine (*Berichte*, t. **28**, p. 2137).

La transformation du linalol en géraniol s'effectue par fixation d'eau ou des éléments d'un acide organique sur un point déterminé de la chaîne et départ d'eau en un autre point. Mais il y a toujours formation concomitante de linalol droit, ce qui montre à nouveau que la forme gauche est la moins stable. Suivant la température de la réaction, le terpinéol, le dipentène, le terpinène, etc., se joignent aux produits principaux, l'acétate de linalyle droit et l'acétate de géranyle.

Comme le géraniol, bien qu'avec de moindres rendements, le linalol fournit du citral par oxydation. Il y a tout d'abord transformation de l'alcool tertiaire linalol en alcool primaire géraniol. C'est la répétition du fait observé dès 1877, par M. Boutleroff : l'alcool butylique tertiaire oxydé fournit de l'acide isobutyrique correspondant à l'alcool isobutylique primaire.

Chauffé avec l'anhydride phtalique, le linalol, à l'encontre des alcools primaires, géraniol et citronellol, ne fournit pas d'éthers phtaliques acides de linalyle. En chauffant assez longtemps à 150° environ, on provoque la transformation en géraniol et on obtient du phtalate de géranyle. L'anhydride camphorique se comporte de même.

Pour préparer les éthers du linalol, il faut avoir recours au *linalolate de sodium*, qu'on prépare facilement en chauffant légèrement l'alcool avec du sodium dans le vide ; les rendements sont diminués, car une partie de l'alcool est réduit à l'état de carbure $C^{10}H^{18}$, le *linalolène* (F. W. Semmler, *Berichte*, t. **27**, p. 250).

Les éthers existant dans les essences doivent être saponifiés par la potasse alcoolique, à la température ordinaire, afin d'éviter l'inversion.

Après avoir séparé le sodium inattaqué, on distille dans le vide; le linalol en excès et le linalolène sont éliminés; le linalolate de sodium reste sous la forme d'une masse blanche granuleuse qui peut être conservée assez bien à l'air sans altération et que l'eau décompose peu à peu en linalol et soude caustique. Ce composé se prête parfaitement à l'obtention des éthers par double décomposition avec les acides. Il est préférable d'opérer en présence d'éther anhydre.

On peut également employer la solution de linalolate de sodium dans l'excès de linalol et de linalolène en la diluant dans l'éther anhydre et ajoutant de l'anhydride phtalique finement pulvérisé, en quantité correspondant au sodium dissous. La réaction est terminée au bout de deux jours. On ajoute de l'eau, puis un peu d'alcali; l'éther phtalique se dissout. On sursature par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther. L'éther linaloylphtalique est ainsi obtenu sous la forme d'un liquide huileux qui fournit du linalol par saponification.

En ajoutant un excès de soude caustique à la solution aqueuse de phtalate acide, on sépare ce sel sous la forme d'une couche huileuse.

Par ce qui précède, on voit que nous possédons actuellement les moyens de passer du géraniol au linalol, et inversement ; qu'il existe des méthodes certaines pour isoler et pour caractériser les modifications naturelles ou les mélanges des modifications du linalol.

I. — *Pseudo-ionone.*

La préparation de la pseudo-ionone par condensation du citral et de l'acétone en solution alcaline, a déjà été décrite. D'après son mode de synthèse, la pseudo-ionone doit être représentée par la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH{=}CH.CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

Diméthyl-2.6-undécatriène-2.6.8-one-10.

Nous l'avons confirmée par l'étude des produits de dédoublement méthodique.

La pseudo-ionone est une cétone grasse non saturée, renferfermant trois doubles liaisons. On sait combien se polymérisent et

se résinifient facilement les composés organiques présentant une seule double liaison. Il n'est donc pas étonnant que la pseudo-ionone présente ces propriétés à un plus haut degré encore.

Elle est difficilement volatile avec la vapeur d'eau, ce qui permet de la séparer du citral. Un violent courant de vapeur surchauffée l'entraîne, mais en la décomposant partiellement. Les acides et les réactifs à réaction acide la transforment en ionone, en même temps qu'ils la résinifient plus ou moins complètement.

L'action polymérisante des agents alcalins est encore plus rapide que celle des agents acides. Il y a d'abord production de corps plus denses et à points d'ébullition plus élevés, puis enfin décomposition totale.

La préparation de la pseudo-ionone s'effectuant à l'aide d'agents alcalins, on conçoit aisément que les produits de polymérisation, dont il vient d'être parlé, prennent naissance dans cette réaction. Il est donc nécessaire d'avoir recours à un fractionnement méthodique pour isoler la pseudo-ionone. Le produit décrit antérieurement avait été purifié uniquement par distillation fractionnée.

On a employé depuis des moyens chimiques afin d'isoler un produit tout à fait pur et d'en contrôler les propriétés.

Comme nous l'avons dit dans notre première publication, la pseudo-ionone ne se combine pas à froid au bisulfite de sodium. A chaud, la combinaison s'effectue. En chauffant la cétone pendant une demi-heure à deux heures avec une solution commerciale de bisulfite additionnée de 0,5 à 1 fois son poids d'eau, on obtient une solution bisulfitique qu'on lave à l'éther. Les corps non acétoniques sont ainsi éliminés; la méthylhepténone et le citral ont été transformés par le chauffage en acides sulfonés que les alcalis ne décomposent pas immédiatement.

Pour isoler la pseudo-ionone, on décompose par la soude la solution refroidie avec de la glace. On obtient ainsi un liquide jaune clair. L'expérience a montré que l'acide sulfureux libre, contenu dans la solution de bisulfite, n'avait pas, dans ce temps relativement court, d'action isomérisante sensible.

Si on emploie l'acide sulfurique pour décomposer la combinaison bisulfitique, on obtient toujours un peu d'ionone.

La pseudo-ionone purifiée par ce procédé présente les constantes suivantes pour trois échantillons :

	POINT d'ébullition.	DENSITÉ A 20°.	INDICE de réfraction n_D.
Echantillon n° 1.................	141-142°,5 (sous 10mm,5)	0,8980	1,53153
— n° 2.................	141-143° (sous 11mm,5)	0,8980	1,53368
— n° 3.................	143-145° (sous 12mm)	0,8984	1,53346

L'oxime et la phénylhydrazone ne se prêtent pas à la purification de la pseudo-ionone : la première est trop volatile et, d'ailleurs, toutes deux fournissent de l'ionone lorsqu'on les décompose par les acides. Par contre, la semi-carbazone rendra de grands services, comme on l'a d'ailleurs déjà vu à propos de l'identification du citral.

On laisse 12 heures en contact la cétone, en solution alcoolique, avec un petit excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, et on précipite par l'eau au bout de 12 heures.

En agissant sur de la pseudo-ionone, déjà fractionnée, en présence de la quantité d'alcool juste nécessaire, on obtient la semi-carbazone cristallisée.

Ce composé fond d'abord assez irrégulièrement entre 110 et 142°, comme un mélange de semi-carbazones isomères. La forme des premiers cristaux obtenus et leur point de fusion varient avec le dissolvant employé. Ces caractères sont constants avec un même dissolvant, mais changent dès qu'on prend un autre liquide. La composition centésimale de ces composés est la même : (p. de fus. 142° après cristallisation dans l'alcool, le benzène et la ligroïne), calculé pour $C^{14}H^{23}Az^{3}O$: C, 67.47, 66.87, 67.55; H, 9.24, 9.43, 9.62; Az, 16.66, 17.18 — (p. de fus. 116° après cristallisation dans l'alcool), C, 67.55; H, 9.74.

Toutes ces semi-carbazones, si on les recristallise plusieurs fois dans l'alcool, finissent par fournir une semi-carbazone unique, fondant à 139-140° et, enfin, à 142°, bien caractéristique et très stable.

La semi-carbazone est dédoublée, avec la plus grande facilité, en solution alcoolique à la température ordinaire, par la quantité théorique d'acide sulfurique. On filtre le sulfate de semi-carbazide formé, on étend d'eau et on extrait par l'éther. La semi-carbazone huileuse, de même que les produits cristallisés à points de fusion différents, fournissent toujours la même pseudo-ionone. Par l'action

subséquente de la semi-carbazide, on retombe sur les premiers produits à point de fusion irrégulier, mais purifiables par cristallisation dans l'alcool.

Ce mélange de semi-carbazones de la pseudo-ionone est la répétition de ce que nous avons vu se produire avec le citral. Il est inutile d'y revenir de nouveau ici.

Le tableau suivant montre que, comme nous l'avons dit il y a cinq ans, la pseudo-ionone est bien un produit défini.

	POINT D'ÉBULLITION.	DENSITÉ A 20°.	INDICE de réfraction n_D.
I — Pseudo-ionone purifiée uniquement par distillation fractionnée (*Berichte*, t. 26, p. 2692)	143-145° (sous 12mm)	0,9044	1,5275
II. — Pseudo-ionone purifiée par le procédé au bisulfite.	(*a*) 141-142° (sous 10mm,5)	0,8980	1,53155
	(*b*) 141-143° (sous 11mm,5)	0,8980	1,52868
	(*c*) 143-145° (sous 11mm)	0,8984	1,53346
III. — Pseudo-ionone purifiée par la semicarbazone.....	(*a*) provenant de la semi-carbazone fusible à 123°. 147-150° (sous 13mm)	0,9025	1,5318
	(*b*) provenant de la semi-carbazone fusible à 137°. 146-148° (sous 12mm)	0,8980	1,5274

Les petites divergences qu'on trouve ici seront négligées si l'on veut bien considérer avec quelle facilité la pseudo-ionone est susceptible de donner des produits de polymérisation qui altèrent sa densité et son point d'ébullition.

La confirmation de la formule donnée plus haut à la pseudo-ionone est fournie par l'étude des produits d'oxydation graduée. Le permanganate dilué, puis le mélange chromique fournissent un mélange de diméthylcétone, d'acide acétique et d'acide lévulique. Ceci démontre également que la pseudo-ionone est bien un produit normal de condensation du citral et de l'acétone.

II. — *Recherche qualitative de la pseudo-ionone.*

En dehors de la semi-carbazone dont nous avons parlé plus haut, on peut employer pour cette recherche :

1° *p.-Bromophénylhydrazone.* — On mélange des solutions acétiques à 10 0/0 de pseudo-ionone et de p.-bromophénylhydrazine. En précipitant par l'eau, on obtient une huile qui se solidifie dans un mélange réfrigérant. Essorée sur de la porcelaine, cette masse

cristallise dans la ligroïne en cristaux qui, après plusieurs cristallisations, fondent à 102-104°. Ces cristaux se conservent mal ;

2° Dans les mêmes conditions, l'ionone fournit très rapidement des cristaux caractéristiques fondant à 142-143°.

Il est très facile de transformer la pseudo-ionone en ionone par les acides dilués à chaud. On a donc là encore un moyen sûr de recherche qualitative de la pseudo-ionone.

Il suffit de chauffer le produit pendant 1 ou 2 heures au réfrigérant ascendant avec des solutions aqueuses d'acides sulfurique ou chlorhydrique, formique, oxalique. On reprend par l'éther et on distille dans le vide. Le point d'ébullition observé est plus élevé que celui de l'ionone, surtout si l'on a opéré avec des acides très dilués et pendant très peu de temps. Dans ce cas, on pourra détruire la pseudo-ionone restante en chauffant le mélange pendant quelque temps avec un hydrate alcalin ; la teneur en ionone se trouvera ainsi augmentée dans le mélange inaltéré.

Au cas où la présence des produits de polymérisation s'opposerait à la reconnaissance de l'ionone, on n'aurait plus qu'à soumettre la masse à l'entrainement par un violent courant de vapeur d'eau. On ferait alors agir le réactif sur le liquide entraîné. S'il y a eu de la pseudo-ionone dans le mélange examiné, on obtiendra des cristaux caractéristiques de p.-bromophénylhydrazone de l'ionone fusibles à 142-143°, après un nombre suffisant de cristallisations dans l'alcool.

III. — *Recherche de la pseudo-ionone par transformation en β-ionone (iso-ionone).*

On procédera plus rapidement en isomérisant la pseudo-ionone au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Une nouvelle recherche, qui sera exposée plus loin, a montré que l'isomérisation de la pseudo-ionone par les acides fournit toujours l'ionone sous deux modifications (α et β), douées toutes deux de l'odeur de violette. Si l'on emploie l'acide sulfurique concentré, c'est la modification β (iso-ionone) qui prend naissance en quantité prépondérante. Il est facile de la caractériser en la transformant en *semi-carbazone* fusible à 148°.

On laisse couler goutte à goutte en remuant constamment une partie de l'essence examinée dans 3 ou 4 parties d'acide sulfurique concentré bien refroidi, en laissant la température finale du mélange atteindre 30°. On verse alors sur de la glace et on épuise à l'éther. L'éther chassé, on entraine par un violent courant de vapeur ; le produit entraîné est dissous dans l'alcool et additionné d'un petit

excès de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium. La semi-carbazone de l'iso-ionone cristallise au bout de quelques heures. Par des cristallisations répétées dans l'alcool, on les sépare du dérivé de l'α-ionone qui l'accompagne et on l'obtient sous la forme de cristaux caractéristiques fusibles à 148°.

IV. — *Identification de la pseudo-ionone au moyen de l'ionène* $C^{13}H^{18}$, *de l'acide ionirégène-tricarbonique et de l'acide anhydro-ionirégène-tricarbonique fusible à 214°.*

L'acide iodhydrique agissant sur la pseudo-ionone la transforme en ionone, puis celle-ci en ionène, carbure qui, oxydé tel quel par le permanganate, fournit l'acide ionirégènecarbonique.

L'opération se fait avec 150 p. d'acide iodhydrique ($d=1,7$), 120 p. d'eau, 2 à 3 p. de phosphore rouge et 30 p. du produit à examiner, en chauffant à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 10 à 12 heures. On entraîne par un courant de vapeur, on extrait l'ionène par l'éther et on le rectifie sur du sodium dans le vide. Ensuite, on le traite en présence d'eau par du permanganate, tant que celui-ci se décolore à froid. On chauffe ensuite à l'ébullition en ajoutant de petites portions de permanganate tant qu'il se décolore rapidement. On filtre, on concentre, on acidule par l'acide sulfurique et on extrait à l'éther l'acide ionirégènecarbonique. Celui-ci, cristallisé dans l'eau bouillante, perd de l'eau vers 150° et se transforme en *anhydride* fusible à 214°.

V. — *Ionone.*

Je complète ici les données existant actuellement dans la littérature chimique sur l'ionone.

Lorsqu'on fait agir sur la pseudo-ionone les acides dilués pendant un temps plus prolongé, on augmente la teneur du mélange du ionone, mais on accroît aussi en même temps la quantité de produits de polymérisation qui rendent malaisée la purification du produit. C'est pourquoi je préfère restreindre l'action de l'acide et rectifier méthodiquement des mélanges d'ionone et de pseudo-ionone, plus pauvres en ionone, mais moins souillés de polymères. Mais j'insiste expressément sur ce fait que, dans l'un comme dans l'autre cas, on obtient toujours la même ionone.

Nous avons d'abord purifié l'ionone au moyen de son oxime et de sa phénylhydrazone. L'oxime que nous avons d'abord obtenue était huileuse comme la phénylhydrazone (pour sa préparation, voir l'hydrazone de l'irone).

Ces deux combinaisons peuvent être débarrassées des impuretés

facilement volatiles par entraînement à la vapeur. Les impuretés fixes sont ensuite éliminées quand, dans la purification ultérieure, on entraîne l'ionone par un violent courant de vapeur.

L'oxime est un peu entraînable, quoique à un moindre degré que l'ionone elle-même. On ne peut donc éviter les pertes par ce procédé.

On emploiera donc de préférence la semi-carbazone, qui se présente également sous la forme d'huile quand on part de l'ionone impure, mais se dédouble mieux sous l'influence des acides.

Dans ces opérations, il est indifférent que l'ionone brute renferme encore de la pseudo-ionone, car les produits de condensation de cette dernière, lorsqu'on fait agir les acides, se dédoublent et fournissent non de la pseudo-ionone, mais de l'ionone. La décomposition de l'oxime est connue; celle de la phénylhydrazone et de la semi-carbazone s'effectue par les acides en solution alcoolique étendue.

Ces méthodes ont déjà été décrites dans les nombreux brevets relatifs à l'irone et à l'ionone, ainsi que dans notre premier mémoire (Tiemann et Krüger, *Bull. Soc. chim.*, t. **9**, p. 986). Elles s'appliquent au fond également à la purification au moyen de la semicarbazone alors inconnue.

Un nouveau procédé de purification de l'ionone peut être ajouté à ceux qui précèdent. L'ionone donne, avec une solution de bisulfite de sodium, une combinaison soluble. Cette solution peut être débarrassée, par des lavages à l'éther, des impuretés non cétoniques. L'opération se fait de la manière décrite plus haut à propos de la pseudo-ionone.

Le tableau suivant montre les propriétés physiques d'ionones purifiées par ces divers procédés :

	POINT d'ébullition.	DENSITÉ.	INDICE de réfraction n_D.
Ionone purifiée par distillation fractionnée, ou par l'oxime, ou par la phénylhydrazine............	126-128°	0,9351 (à 20°)	1,507
Ionone purifiée par la semicarbazone........................	128-129	0,9340 (à 22°)	1,507
Ionone régénérée de sa combinaison bisulfitique	128-129	0,939 (à 18°)	1,5120

Ces nombres concordent autant qu'il est possible, étant donné

la facilité avec laquelle l'ionone se décompose et étant donné aussi que des expérimentateurs différents ont exécuté ces purifications.

La p.-bromophénylhydrazine est un réactif parfait de l'ionone. On la fait agir sur la cétone, en solution alcoolique à 10 0/0. La p.-bromophénylhydrazone se sépare au bout de peu de temps sous la forme de cristaux caractéristiques qui fondent en général à 139° après avoir été desséchés sur du biscuit et à 142-143° après cristallisation dans l'alcool (*Berichte*, t. **28**, p. 1754).

D'après M. Deecke, ce sont des paillettes minces, incolores, à éclat nacré, d'apparence hexagonale et octogonale, présentant un prisme et 2 pinacoïdes.

La recherche de l'ionone peut également être effectuée comme celle de la pseudo-ionone, en caractérisant l'ionène et l'acide anhydro-ionirégènetricarbonique fusible à 214°. Enfin, on la caractérisera en la dédoublant en ses deux modifications, l'α- et la β-(iso)ionone et identifiant cette dernière par sa semi-carbazone.

La semi-carbazone de la β-ionone s'obtient, dans ces conditions, assez facilement à l'état cristallisé ; il ne faut pas pourtant que l'ionone dont on part contienne d'impuretés à côté des deux formes isomériques (α et β-ionone).

N° 155. — Sur une nouvelle méthode de séparation du géraniol et du citronnellol ; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ

Pour préparer le géraniol (lemonol) et le citronnellol (rhodinol) à l'état de pureté, MM. Barbier et Bouveault (*C. R.*, t. **122**, p. 51) traitent le mélange de ces deux alcools par le chlorure de benzoyle. Dans ces conditions, le géraniol donne naissance à son éther oxyde $(C^{10}H^{17})^2O$ et à des terpènes. Le citronnellol donne l'éther benzoïque qu'on saponifie ultérieurement. Nous avons constaté que, même pour l'obtention du citronnellol, ce procédé est loin d'être quantitatif.

M. Tiemann (*Ber.*, t. **29**, p. 921) préconise pour cette séparation de chauffer le mélange entre 150 et 200° pendant 5 à 6 heures avec de l'anhydride phtalique. Le géraniol est détruit et le citronnellol reste inaltéré à l'état de phtalate. De nos recherches il résulte que, par ce procédé, la plus grande partie des deux alcools est détruite.

Dans les mêmes *Berichte*, M. Tiemann indique un autre procédé de séparation consistant à traiter à froid le mélange par le trichlorure de phosphore. Le géraniol est transformé en carbure et

chlorure de géranyle et le citronnellol donne un éther phosphoreux. Or, le géraniol est effectivement détruit, mais le citronnellol donne aussi un mélange d'éthers et de composés chlorés.

H. Erdmann (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. **56**, p. 28) prépare des éthers de diphényl-uréthane. L'éther géranique cristallise plus facilement du mélange. Mais nous avons constaté que cette cristallisation est loin d'être quantitative et que, de plus, la saponification donne de la diphénylamine qui reste dissoute dans chacun des alcools.

Aucune de ces méthodes chimiques n'étant satisfaisante, nous avons cherché et réalisé la méthode de séparation suivante fondée sur les caractères physiques différents de deux dérivés de ces alcools, qu'on obtient facilement, par notre nouvelle méthode, avec un rendement presque théorique.

L'essence (géranium de l'Inde, géranium Bourbon, citronnelle, rose, etc.), saponifiée par la potasse alcoolique à 5 0/0, est rectifiée dans le vide. La portion 120-140° sous 30 mm. est dissoute avec son poids d'anhydride phtalique dans volume égal de benzène cristallisable. Après une heure d'ébullition au réfrigérant ascendant on fractionne le benzène et on traite la masse jaune liquide par le carbonate de soude à chaud. Dans ces conditions, le sel de sodium de l'éther acide forme une masse gélatineuse très compacte. On le dissout dans l'eau chaude très facilement et on lave plusieurs fois cette solution aqueuse à l'éther jusqu'à complet enlèvement des impuretés non combinées. On décompose ensuite le sel par un acide minéral étendu (l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique). On a ainsi un mélange des éthers à l'état de pureté. On traite alors ce mélange par la ligroïne légère (50-60°) qui le dissout vers 25°. Mais si on refroidit cette solution avec un mélange réfrigérant (— 5 ou — 6°), l'éther géranyl-phtalique, déjà presque insoluble vers 10 ou 12°, se précipite quantitativement, tandis que l'éther citronnellyl-phtalique reste dissous dans la ligroïne. En ajoutant un cristal de l'éther pur, la couche inférieure d'éther géranique se dépose, après quelques jours, sous forme de cristaux qu'on peut laver de toute impureté par la ligroïne; d'autre part, la ligroïne qui dissout l'éther citronnellique est fractionnée et on obtient ainsi séparément les deux éthers à l'état parfait de pureté.

Pour régénérer les alcools purs, on saponifie ces deux éthers en les faisant bouillir pendant 1 heure au réfrigérant ascendant avec la KOH alcoolique à 5 ou 10 0/0. On chasse ensuite la presque totalité de l'alcool, on lave à l'eau, on reprend par l'éther, on sèche par du

sulfate de soude anhydre, puis on entraîne par un courant de vapeur d'eau, ou on rectifie l'alcool dans le vide.

Le géraniol absolument pur obtenu par cette méthode possède des constantes un peu différentes de celles qu'on avait indiquées jusqu'à présent. Il bout en effet à 228°,2 (1) sous 750 mm., sans présenter la moindre trace de décomposition, et à 122° sous pression de 29 mm. La densité à 0° est de 0,8965.

Il se présente sous forme d'un liquide incolore, d'une odeur agréable et très douce de roses. Le citronnellol bout à 221°,5 sous 755 mm.

Incolore comme le géraniol, il possède une odeur plus forte que celui-ci et ressemblant davantage à celle de la rose.

Les rendements obtenus par cette nouvelle méthode dans l'extraction des essences sont presque quantitatifs, et deux traitements consécutifs à l'anhydre phtalique nous ont permis de doser d'une façon à peu près rigoureuse les quantités respectives des deux alcools qui se rencontrent dans les diverses essences.

N° 156. — Sur les essences de géranium, citronnelle et de roses; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ.

En appliquant notre nouvelle méthode d'extraction et de séparation précédemment décrite, nous avons analysé les diverses variétés d'essences réputées contenir une proportion notable de géraniol et de citronnellol, et dans celles-ci, nous avons modifié de la façon suivante les dosages admis pour les deux alcools.

1° *Géranium des Indes.* — Un kilogr. d'essence après saponification et rectification a donné 800 gr. de mélange des alcools passant entre 120-140° sous 30 mm.; par traitement avec l'anhydride phtalique, on a obtenu 1455 gr. du mélange des éthers. La solution dans la ligroïne est abandonnée une semaine dans un mélange réfrigérant. Au bout de ce temps, on a recueilli 1238 gr. d'éther géranyl-phtalique et 217 gr. d'éther citronnellyl-phtalique, qui ont donné après saponification : 625 gr. de géraniol et 110 gr. de citronnellol, ce qui donne :

74 0/0 alcool total { 63 0/0 géraniol.
11 0/0 citronnellol.

2° *Essence de géranium Bourbon.* — Après saponification et

(1) Ces points sont pris avec le thermomètre entièrement plongé dans la vapeur.

rectification, 1 kilogr. a fourni 800 gr. de mélange d'alcools; après séparation, on a obtenu 700 gr. citronnellol et 100 gr. géraniol, ce qui donne :

80 0/0 alcool total { 70 0/0 citronnellol.
10 0/0 géraniol.

3° *Essence de roses.* — Nous avons recherché un certain nombre d'échantillons d'essences de roses différentes (Bulgarie et France) et nous publierons dans un prochain mémoire le résultat complet de ces recherches. Nous donnons dès à présent le 0/0 moyen d'alcools trouvé dans ces essences. Ces dosages ont été effectués sur les essences préalablement privées de stéaroptène. On a ainsi en moyenne :

85 à 90 0/0 alcool total { 70 0/0 géraniol.
15 0/0 citronnellol.

4° *Essence de citronnelle.* — Après saponification et rectification, 1 kilogr. a fourni 480 gr. d'alcools; après séparation, on a obtenu 402 gr. de géraniol et 60 gr. de citronnellol, ce qui donne :

46 0/0 alcools { 40 0/0 géraniol.
6 0/0 citronnellol.

Il faut remarquer que la précision de ces dosages n'est pas absolue, et qu'en réalité, en tenant compte des pertes légères faites dans la rectification et la saponification, les quantités d'alcools contenues dans ces essences sont probablement un peu plus élevées.

N° 157. — Sur l'essence de mélisse; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ.

a) 600 gr. d'essence de mélisse ont d'abord été agités avec volume égal d'une solution saturée de bisulfite de sodium. Le précipité peu abondant a été décomposé par une solution de potasse caustique et a fourni 36 gr. de citronnellol pur.

b) 600 gr. d'essence saponifiés par volume égal de soude alcoolique à 5 0/0, lavés ensuite soigneusement et rectifiés dans le vide, ont donné :

(*a*)	325 gr. de produits	....	115-160 sous 40mm.
(*b*)	120 —	....	180-280 sous 40mm.
(*c*)	90 —	....	280 et au-dessus.

Les portions (*b*) et (*c*) n'ont pas été étudiées. La portion (*a*), traitée par poids égal d'anhydride phtalique dissous dans même volume de benzène, a été chauffée 1 heure au réfrigérant ascendant. Après fractionnement du benzène dans le vide et purification par la méthode précédemment décrite, on a obtenu 240 gr. d'éther phtalique qui, saponifiés, ont fourni environ 120 gr. de géraniol pur. Le lavage à l'éther du sel sodique nous a permis de constater la présence dans cette même portion (*a*) d'environ 72 gr. d'un alcool que nous avons identifié avec le linalol.

En résumé, l'essence de mélisse renferme en alcools terpéniques : 20 0/0 de géraniol, 12 0/0 de linalol, et environ 6 0/0 de citronnellol.

N° 158. — Sur quelques nouveaux dérivés du géraniol et du citronnellol; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ

Ayant en mains pour la première fois le géraniol et le citronnellol à l'état de pureté, obtenus par notre méthode de séparation à la ligroïne, nous avons préparé quelques nouveaux dérivés.

1° *Ether géranyl-phtalique*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH^2OCOC^6H^4{-}COOH.$$

— On l'obtient par plusieurs cristallisations de la ligroïne en jolies tables rhombiques, brillantes, susceptibles d'acquérir d'assez grandes dimensions; son point de fusion = 47°.

Après séchage dans le vide jusqu'à poids constant, cette substance a donné à l'analyse les chiffres suivants, trouvé : C, 71,33; H, 7,36 — calculé : C, 71,52; H, 7,28.

Il est facilement soluble dans tous les solvants à froid : chloroforme, alcool, benzène, acétone, éther, acide acétique.

Dans la ligroïne, il est facilement soluble à 25°. Il commence à se précipiter à 10-12°, et à + 5° il est tout à fait insoluble.

S'il est mélangé dans ce solvant avec l'éther citronnellique, son dépôt, pour être quantitatif, exige environ une semaine dans un mélange réfrigérant. Son sel d'Ag (1), sous forme d'une poudre blanche très stable, fond à 138°,8.

(1) FLATAU et LABBÉ, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 83.

2° *Ether tétrabromo-géranyl-phtalique.* — Nous avons bromé le produit précédent en solution éthérée (1 moléc. de l'éther pour 2 moléc. de Br.). La réaction est faite à froid. Pour obtenir le produit à l'état de pureté, on le fait cristalliser en le précipitant de sa solution benzénique par la ligroïne.

Ainsi obtenu pur, il fond à 114-115°. Séché à poids constant dans le vide, il donne à l'analyse; trouvé : Br 50.78 — calculé : 51.37.

3° Nous avons préparé une certaine quantité d'éthers des deux alcools avec la série des acides gras saturés ou non saturés, en chauffant en tubes scellés, à la température de 150-160° pendant 15 a 20 heures, l'alcool avec un excès d'acide en présence d'acétate de sodium désséché. Le produit obtenu est lavé très soigneusement et à plusieurs reprises au carbonate de soude. Le mélange est ensuite fractionné dans le vide. Après 3 ou 4 distillations, les éthers sont complètement purifiés des alcools en excès; nous avons en effet constaté par titrage que ces éthers renfermaient en moyenne 98 0/0 de l'éther pur. Les rendements obtenus sont d'ailleurs assez bons pour le géraniol et presque quantitatifs pour le citronnellol.

1° Acétate de citronnellol	Éb. 172-173	sous 34mm
2° Valérate de citronnellol	194-196	31
3° Caproate de citronnellol actif	168-170	33
4° Crotonate de citronnellol	138-140	35
5° Valérate de géraniol	130-132	30

Ces derniers éthers possèdent des odeurs agréables, rappellant celles des alcools.

N° 159. — Sur l'essence de caparrapi ; par M. F. J. TAPIA.

Il y a longtemps qu'on connaît en Colombie, sous les nom d'*huile de bois*, d'*amacey* et surtout d'*huile de caparrapi*, le produit d'exsudation liquide d'un arbre appelé vulgairement *canelo* (1), qui croît entre 18° et 25° de l., dans certains terrains humides et tempérés de la République de Colombie, tels que Caparrapi (où il a été découvert), Muzo, Paime, etc. Selon M. Sandino, professeur de botanique à la Faculté de médecine de Bogota, cet arbre appartient à la famille des Laurinées et doit se nommer *Nectandra caparrapi*.

On procède à l'extraction de l'essence en faisant au pied de l'arbre une large et profonde incision qu'on appelle *la boîte*, à la

(1) Probablement en raison de l'odeur de cannelle que présentent l'écorce et le calice desséché.

surface inférieure de laquelle on forme une cavité où se rassemble l'essence. Un arbre donne, en deux jours, environ une bouteille, mais il paraît que certains peuvent produire jusqu'à six litres. Souvent, quand on fait l'extraction dans la saison pluvieuse, il arrive que l'essence coule de l'arbre, émulsionnée avec de l'eau ; on la chauffe alors pour provoquer la séparation des deux liquides.

L'essence de caparrapi ne servait jadis qu'à éclairer les moulins de cannes à sucre du voisinage, mais elle a acquis dernièrement, parmi les gens de la campagne colombienne, une grande renommée comme médicament. On l'emploie comme succédané du baume de copahu et, en même temps, comme remède antiseptique pour le pansement des blessures, en particulier chez les animaux domestiques.

C'est un liquide assez épais dont la couleur varie depuis le jaune très pâle jusqu'au rouge brunâtre foncé ; à cause de ces différences de couleur, on distingue dans le commerce deux espèces d'huile de caparrapi nommées l'une huile blanche et l'autre, huile noire. Cette dernière est moins épaisse que l'autre. L'odeur est douce, plus agréable dans les huiles blanches que dans les noires, et rappelle le chloral. La densité varie notablement avec les échantillons ; ainsi une essence blanche avait pour densité 0,9336 à 15°, tandis qu'une noire a donné 0,9163. L'essence agit faiblement sur la lumière polarisée (trouvé : —3° dans un échantillon d'ess. blanche). A la température de —27°, l'essence blanche se trouble et sa consistance augmente de telle manière qu'on peut retourner le tube sans le renverser, tandis que la noire reste transparente et conserve à peu près sa consistance. L'essence de caparrapi est très soluble dans les alcools éthylique et méthylique, l'acide acétique crist., l'éther, le chloroforme, le benzène, les pétroles et le sulfure de carbone ; elle est moins soluble dans l'alcool amylique. Cette essence est un bon dissolvant des corps gras, des cires, des résines, du caoutchouc, de la naphtaline et des paraffines. Tous les échantillons examinés ont donné une réaction acide au papier de tournesol.

Quelques échantillons d'essence blanche abandonnent, avec le temps, des dépôts formés de cristaux souvent volumineux, en prismes allongés, appartenant au système oblique rhomboïdal ; ces cristaux fondent sur le mercure à 83°,5 et se montrent, par l'ensemble de leurs caractères, identiques à ceux de l'acide cristallisé qu'on peut extraire de l'essence.

En raison de ses propriétés et de ses applications possibles, il m'a paru intéressant de continuer l'étude chimique de cette es-

sence, étude que j'avais commencée à Bogota. Voici les résultats que j'ai pu obtenir avec la petite quantité de produits que j'avais apportée.

Mais avant, qu'il me soit permis d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à M. le professeur Arnaud et à M. Gabriel Bertrand, qui ont bien voulu me donner non seulement une aimable hospitalité dans le laboratoire du Muséum, mais aussi tous les renseignements dont j'ai eu besoin pour faire ce travail.

Acide caparrapique $C^{15}H^{26}O^3$. — Des essais préliminaires ont montré qu'on pouvait extraire soit un acide cristallisé (essence blanche), soit un acide amorphe (essence brune), ou même un mélange de ces deux acides, comme cela se présente pour certains échantillons généralement de couleur claire. Les mêmes essais ont aussi montré qu'en agitant ces derniers échantillons d'essences à plusieurs reprises avec de l'eau de chaux, en employant chaque fois trois volumes au plus de ce réactif, l'acide cristallisé se laissait d'abord extraire, puis, à la fin, l'acide résineux. Ce dernier donne, avec les alcalis, des solutions rouges et possède une odeur désagréable particulière aux essences noires. Il n'a pas été étudié davantage.

Pour préparer l'acide cristallisé, environ 1 kilogramme d'essence blanche avait été épuisée à Bogota par une série de lavages avec une lessive de soude à 2° B. ; aux liqueurs alcalines réunies, on a ajouté un léger excès d'acide chlorhydrique ; l'acide s'est séparé peu à peu du liquide laiteux sous la forme de cristaux dont la formation a pu être accélérée par l'agitation avec une baguette de verre. Les cristaux réunis par filtration retenaient une certaine quantité d'essence, de sorte qu'ils fondaient à la chaleur de la main. Pour les purifier, on les a fait bouillir avec un lait de chaux jusqu'à ce que tout l'acide s'étant combiné, il se soit formé au fond de la capsule une masse semi-solide. Cette masse est devenue dure et cassante par le refroidissement ; on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool aqueux et l'on a obtenu ainsi le sel de calcium tout à fait pur. C'est en décomposant ce sel par l'acide chlorhydrique et en recristallisant le corps précipité dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant, qu'on obtient l'acide pur. Il se présente alors sous la forme d'aiguilles blanches fondant sur le mercure à 81°,5 et reste en surfusion pendant plusieurs jours. Le pouvoir rotatoire de cet acide est faible [$(\alpha)_D = +3°$ en solution alcoolique]. Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude ; il se dissout facilement dans l'alcool, d'où il se sépare à l'état cristallin par l'addition d'eau ; si on chauffe sa solution alcoolique en présence

d'un acide minéral, il perd très rapidement la propriété de cristalliser.

Chauffé entre 120 et 140°, cet acide s'altère en perdant de son poids et en se transformant en un liquide très épais, incristallisable, d'une couleur jaune rougeâtre, qui ressemble à l'acide résineux contenu dans les essences de couleur foncée. Il est probable que la présence de l'acide résineux dans ces dernières tient à une transformation semblable de l'acide cristallisé, car ceux qui préparent l'huile de caparrapi la chauffent quelquefois pour en séparer l'eau. Ses solutions rougissent le papier de tournesol. Le perchlorure de fer produit dans les solutions de ce corps ou de ses sels un précipité jaune pâle presque blanc et volumineux. Cet acide séché à 30° a donné la composition élémentaire suivante, trouvé : C, 70.71 ; H, 10.98 ; O, 18.31 — calculé pour $C^{15}H^{26}C^{3}$: C, 70.86 ; H, 10.23 ; O, 18.89.

Sel de calcium $(C^{15}H^{25}O^{3})^{2}Ca\text{-}5H^{2}O$. — Ce sel, préparé comme on a dit plus haut, a la forme de longues aiguilles blanches et soyeuses, qui fondent en se décomposant à une température élevée (sur le bloc Maquenne, elles commencent à fondre lentement à 250°). Il est très peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante où il fond ; il est très soluble dans l'alcool étendu bouillant et s'en sépare cristallisé par refroidissement.

Analyse du sel séché à 30°.

	Trouvé.	Calculé.
Eau (par chauffage à 140°)......	14.01	14.15
Calcium (à l'état de sulfate).....	7.34	7.32

Sel d'argent $C^{15}H^{25}AgO^{3}$. — Obtenu par double décomposition entre le sel de calcium dissous dans l'alcool aqueux et le nitrate d'argent. Le sel préparé ainsi est parfaitement blanc, mais quand on le dissout dans l'alcool pour le faire recristalliser, il noircit un peu. Les cristaux sont brillants, ont la forme de lamelles rectangulaires et fondent à 170° sur le mercure.

Analyse du sel séché à 30°.

	Trouvé.	Calculé.
I. Argent (à l'état de chlorure)....	29.73	29.81
II. Argent (par calcination)........	29.70	»

Les sels de sodium et d'ammonium sont très solubles dans l'eau ; le premier cristallise en gros prismes efflorescents et le dernier en aiguilles groupées en étoiles.

Analyse de l'essence dite noire. — Un échantillon d'huile de caparrapi d'une couleur brun rougeâtre, qui n'avait donné par la lessive de soude faible que de l'acide résineux, fut lavé et desséché sur le chlorure de calcium fondu ; il présentait alors les caractères suivants : densité = 0,9319, pouvoir rotatoire = $(\alpha)_D = +6°,43$, indice de réfraction = 1,4811. Composition élémentaire : C, 80.82; H, 12.09; O, 7.09.

On n'a pu déceler dans cette essence ni aldéhyde, ni éther, mais un essai d'éthérification par l'anhydride acétique (dans les conditions indiquées par MM. Dupont et Charabot) a permis d'y reconnaître la présence de 35.8 0/0 d'un alcool ayant la formule supposée $C^{15}H^{26}O$.

74 grammes de cette essence ont été soumis à la distillation fractionnée à la pression de 40-45 mm. de mercure ; on a recueilli les portions suivantes :

PORTIONS.	POIDS.	POINT d'ébullition.	DENSITÉ à 15°.	POUVOIR rotatoire.	INDICE de réfraction à 16°.
1	24gr	170-175°	0,8998	$(\alpha)_D = +2°66$	1,4811
2	16	178-180	0,8919	+ 6,99	1,4811
3	15	180-185	0,8915	+10,31	1,4811
4	3	185-190	0,9028	+ 9,09	1,4800
5	3	190-200	9,9137		1,4811
6	8	200-250	0,9461	»	»
Résidu	4	»	»	»	»

Les trois premières portions, qui ont l'odeur spéciale de l'essence, sont des liquides incolores et assez mobiles ; les autres ont une coloration jaune de plus en plus foncée et une consistance croissante. Quant au résidu, il est de couleur brun foncé. Toutes ces portions sont miscibles avec l'alcool et donnent, avec un mélange d'acides acétique et sulfurique, une coloration rouge.

Les trois premières portions semblent presque exclusivement formées par un alcool sesquiterpénique de formule $C^{15}H^{26}O$.

La fraction 3, qui bout à la température de 260° à la pression de 757 mm. a été analysée. On a obtenu les résultats suivants, trouvé : C, 80.79 ; H, 11.93 ; O, 7.28 — calculé : C, 81.08 ; H, 11.71 ; O, 7.20. Densité de vapeur (par la méthode Meyer), trouvée : 8,12 ; calculée : 7,71.

Quant au mélange des fractions 1 et 2, on l'a dissous pour l'éthérifier dans le double de son poids d'anhydride acétique et chauffé à l'ébullition pendant deux heures dans un ballon surmonté d'un

réfrigérant à reflux. Le liquide huileux, séparé par l'addition d'eau, lavé jusqu'à réaction neutre et séché sur le sulfate de sodium anhydre, a été distillé sous pression réduite. On espérait obtenir ainsi l'éther acétique, mais le produit s'est décomposé et il n'a passé à la distillation qu'un mélange d'eau acide, d'alcool non attaqué et de carbure. La portion de celui-ci, bouillant entre 180 et 200° (P = 65 mm.), avait une densité de 0,9019; on l'a converti en chlorhydrate par l'action de l'acide chlorhydrique sec en présence d'acide acétique cristallisable. Le chlorhydrate lavé et séché sur la potasse a donné à l'analyse (par le procédé de Carius), trouvé : Cl, 26.31 — calculé pour $C^{15}H^{24}2HCl$: Cl, 25.63.

Abandonné au contact de l'air, la partie liquide s'est volatilisée très lentement et, après un mois, on a obtenu des cristaux qui, purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, présentent la forme de lamelles blanches hexagonales qui polarisent fortement la lumière et qui fondent instantanément, sur le bloc Maquenne-Bertrand, à la température de 83°; mais la quantité étant petite, on n'a pu les étudier davantage.

La partie restante de la fraction 3, traitée par son poids d'anhydride phosphorique, a donné lieu à une réaction énergique; celle-ci passée, on a procédé à la distillation du carbure formé, à la pression ordinaire, en retirant la portion qui bout entre 240 et 250°. Cette portion, après une rectification sur le même anhydride, a présenté les caractères suivants : liquide incolore, devenant bientôt jaunâtre au contact de l'air; densité à 16° = 0,9019; pouvoir rotatoire = $(\alpha)_D$ = —2°,21; indice de réfraction = 1,4953; il est moins soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable que l'essence dont il provient. Dissous dans cet acide, il donne, par addition d'une trace d'acide sulfurique, une coloration rose qui passe au violet intense. Ce corps a la composition élémentaire suivante, trouvé : C, 87.97; H, 12.05 — calculé pour $C^{15}H^{24}$: C, 88.23; H, 11.66. Densité de vapeur (méthode de Meyer), trouvée : 7,12; calculée : 7,08.

Avec ce carbure (*caparrapène*), vraisemblablement identique au précédent, on a préparé aussi le mélange de chlorhydrate, produit liquide abandonnant, par évaporation spontanée, une petite quantité de cristaux.

Essence blanche. — L'essence de caparrapi qui avait servi pour extraire l'acide cristallisé fut soumise avec l'eau à la distillation dans un alambic; cette opération, poursuivie pendant plusieurs jours, a permis d'obtenir, d'une part, un distillat, d'une autre, un résidu s'élevant à peu près aux 3/4 du poids de l'essence.

Le distillat est un liquide parfaitement incolore, d'une densité $= 0,9146$, ayant un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -18°58$, un indice de réfraction $= 1,4843$; il bout à 260° à la pression de 757 mm. Du reste, toutes ses autres propriétés sont identiques à celles de l'alcool sesquiterpénique ou *caparrapiol*, retiré de l'essence noire par la distillation fractionnée. Voici le résultat de son analyse élémentaire : C, 80.85; H, 11.88; O, 7.27. Densité de vapeur (méthode de Meyer), trouvée : 7,64 ; calculée pour $C^{15}H^{26}O$: 7,71.

En plus, on a constaté que la déshydratation de cet alcool était possible au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorure de zinc; mais, avec ce dernier réactif, la formation de composés polymérisés est encore beaucoup plus grande qu'avec les anhydrides phosphorique et acétique.

Quant au résidu de la distillation avec l'eau, c'est un liquide très épais, jaunâtre, d'une densité relativement élevée $= 0,9751$ à 18° ; il conserve l'odeur de l'essence, ainsi que sa solubilité dans l'alcool et dans l'acide acétique.

L'analyse élémentaire montre qu'il est oxygéné ; son pouvoir rotatoire, en solution à 10 0/0 dans l'alcool, est $(\alpha)_D = +3°,33$. On n'a pas poursuivi plus loin son étude.

Conclusions. — Il existe plusieurs sortes d'essences de caparrapi plus ou moins colorées ; les premières ont subi l'action de la chaleur et diffèrent surtout des autres en ce que l'acide qu'elles contiennent est devenu incristallisable.

L'acide cristallisable qu'on peut extraire des essences incolores a pour formule $C^{15}H^{26}O^3$; il est monobasique. Quant à l'essence privée d'acide, elle est constituée en grande partie par un alcool sesquiterpénique ou caparrapiol, de formule $C^{15}H^{26}O$, se transformant avec facilité sous l'influence des agents de déshydratation en un carbure $C^{15}H^{24}$ ou caparrapène. L'alcool et le carbure se polymérisent aisément par l'action de la chaleur en donnant des corps résineux de plus en plus condensés.

N° 160. — Sur l'emploi des engrais en horticulture; par MM. Alexandre HÉBERT et G. TRUFFAUT.

Généralités. — M. Dehérain a défini l'engrais, la matière utile à la plante et qui manque au sol. L'application pratique de cette formule a fort bien réussi en agriculture, nous avons voulu constater si l'horticulture pourrait bénéficier des mêmes bienfaits.

Pour déduire l'engrais nécessaire aux divers végétaux, d'après la définition que nous venons de rappeler, il faut connaître : 1° la

composition de la plante prospère en azote et en matières minérales, c'est-à-dire ses exigences en éléments fertilisants; 2° les proportions de ces éléments que le sol dans lequel est cultivé le végétal peut lui fournir. La différence entre ces deux quantités indique les proportions de matières nutritives qu'on doit donner aux plantes sous forme d'engrais.

La détermination de ces facteurs peut se faire d'une façon à peu près exacte en culture horticole où l'on n'opère à la fois que sur un nombre restreint de végétaux et où le sol dans lequel ils croissent peut être bien délimité et bien connu.

Pour connaître les éléments utilisables contenus dans ce dernier, il ne suffit pas d'en faire l'analyse et de déterminer les quantités totales des divers principes fertilisants : azote, acide phosphorique, potasse, chaux; mais il faut connaître les proportions de ces principes qui peuvent se trouver ou se transformer à l'état soluble dans l'eau ou les acides faibles tels que ceux sécrétés par les racines des plantes; c'est seulement dans ces conditions que les végétaux pourront s'en emparer et se les assimiler.

L'azote assimilable est déterminé par les quantités de nitrates formés par un certain poids de la terre considérée pendant un temps donné; l'acide phosphorique et la potasse assimilables sont obtenus par le poids de ces substances solubles dans l'acide acétique ou dans l'acide citrique.

Ces déterminations nous ont rendu de très grands services dans la culture d'un certain nombre de végétaux d'ornement et nous ont permis de leur distribuer, connaissant leur composition, les doses d'engrais nécessaires pour obtenir des sujets vigoureux (1).

Etant donné qu'en général la culture horticole se fait dans des pots très petits par rapport à la plante, nous en sommes arrivés à distribuer les substances fertilisantes en les déterminant d'après la composition du végétal et en ne tenant pas compte des quantités apportées par le sol et qui viendraient en surplus. Nous avons toujours obtenu des résultats extrêmement satisfaisants et sur lesquels nous insisterons plus loin.

Dans un grand nombre de cas, il y a un écart marqué entre les proportions des éléments assimilables apportés par le sol et ceux exigés par les végétaux et l'on comprend dès lors l'effet bienfaisant des engrais; mais il arrive parfois que les matières nécessaires à la croissance des plantes sont à l'état soluble en quantités conve-

(1) Voir à ce sujet notre mémoire sur les applications de la chimie à l'horticulture (*Annales agronomiques*, t. 23, p. 399).

nables dans les sols artificiels dans lesquels on les cultive, dans les terreaux, composts, etc., qui sont utilisés pour cet usage et que l'on renouvelle d'ailleurs souvent par les rempotages. Comment alors se fait-il que, même dans ces cas, les engrais distribués produisent un effet marqué ?

C'est que, généralement, on n'a que peu à tenir compte des éléments apportés par le sol qui agit surtout par ses qualités physiques et qui sert de support aux végétaux qui sont cultivés dans un volume très limité de ces terres plus ou moins artificielles. Dans les cultures horticoles, et notamment dans les cultures de serres, les éléments utilisables apportés par les différents sols sont loin d'être entièrement absorbés par les plantes, car le drainage favorisé par l'arrosage abondant nécessaire à ces végétaux en entraîne la plus grande partie hors de la portée des racines.

De plus, il est vraisemblable que, pour que les plantes profitent d'une façon complète des éléments fertilisants, il faut les leur fournir sous une forme et dans des proportions qui leur conviennent. Les végétaux, jusqu'à un certain point, ne savent pas choisir leur nourriture et l'absorption des matières minérales est soumise à des lois physiques qui ne nous sont qu'imparfaitement connues. On a intérêt à présenter aux racines, à l'état soluble, ces corps, non pas seulement en se bornant aux matières azotées, phosphatées et potassiques, mais en y adjoignant les quantités convenables des autres éléments : chlore, acide sulfurique, oxyde de fer, magnésie, soude (1), qui doivent aussi jouer un rôle dans la nutrition végétale et qui peuvent ne pas exister dans les sols à un état favorable et dans les proportions qui seraient nécessaires.

Dans cette hypothèse, c'est donc uniquement sur l'analyse complète des plantes en substances azotées et minérales que l'on doit se baser pour leur fournir la nourriture nécessaire et obtenir des végétaux prospères et de bonne venue. Nous avons recherché la vérification de ces vues, de façon, en cas de réussite, à doter la culture horticole d'un nouvel élément de succès, touchant le côté chimique de la question.

Expériences. — En général, dans la plupart des établissements d'horticulture, l'alimentation des plantes est complétée au moyen d'engrais divers, plus ou moins empiriques, plus ou moins complexes, presque toujours organiques et dont les principaux sont

(1) Comme nous le disons plus loin, il n'y a pas lieu de tenir compte de la chaux qui se trouve toujours en excès et à l'état soluble, soit dans la terre, soit dans les eaux d'arrosage. La silice et l'alumine sont également en excès dans les sols horticoles.

les déjections humaines ou les bouses de vache, et dont la composition est loin d'être uniforme et bien déterminée.

Nous avons cherché à n'employer comme engrais que des sels solubles, neutres, de constitution fixe et bien connue et nous n'avons préconisé leur distribution qu'en observant un certain nombre de précautions destinées à empêcher l'effet désastreux que produit sur les végétaux un excès d'engrais distribué trop libéralement. Diverses applications d'engrais solubles, effectuées avec ces réserves, sur les cultures de plusieurs sortes de végétaux d'ornement nous avaient déjà donné de bons résultats (1) et nous avons été ainsi encouragés à expérimenter sur un grand nombre de plantes.

Nous avons procédé à l'analyse de types choisis en opérant sur une certaine quantité d'individus de belle race, de bonne venue et parvenus à leur développement normal. Nous connaissions dès lors les exigences de ces végétaux et nous étions à même de calculer les formules des engrais nécessaires à leur croissance. Ceux-ci ont été distribués en dissolutions à $0^{gr},3$ ou $0^{gr},5$ par litre à raison d'une fois par semaine ou par quinze jours.

Sans vouloir entrer dans le détail des nombreuses analyses totales que nous avons exécutées, nous citerons seulement les essais que nous avons effectués sur les plantes suivantes :

Adiantum.	*Corypha Autralia.*	*Latania.*
Anthemis.	*Dracœna* (divers).	*Medeola.*
Areca sapida.	*Ficus elastica.*	*Pandanus utilis.*
Asparagus (divers).	*Fushia.*	*Phœnix.*
Begonia Rex.	Héliotrope.	Rosiers.
Chrysanthemum.	*Hortensia.*	
Cocos Weddelliana.	*Kentia Balmoreana.*	

Dans tous les cas, on a conservé un certain nombre d'individus témoins qui ont été cultivés dans les mêmes conditions, qui ont subi absolument les mêmes arrosages et les mêmes manipulations que les végétaux traités, à part naturellement l'addition d'engrais.

Partout cette addition a eu un résultat remarquable, doublant souvent la production pour un même laps de temps, donnant de la tenue et de la rigidité aux tiges, améliorant le port des feuilles et des fleurs. La photographie nous a permis de fixer ces résultats d'une façon durable.

Nous avons voulu nous rendre compte d'autre part des modifi-

(1) Étude physiologique des *Cyclamen* (*C. R.*, t. **122**, p. **1212** ; *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. **15**, p. 350). — Étude chimique sur la culture des *Cattleya* (*C. R.*, t. **124**, p. **1311** ; *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. **17**, p. 712).

cations qu'entraînait l'emploi des engrais dans la composition des plantes soumises à leur influence et pour cela nous avons fait les analyses comparatives d'individus de même espèce, ayant poussé dans le même sol, ayant le même âge, en un mot, ayant, comme nous l'avons dit, subi les mêmes arrosages et les mêmes manipulations sauf pour l'addition d'engrais. Nous nous sommes adressés pour cela au *Dracœna Bruanti.*

Une analyse préalable de ce type nous avait montré qu'il était riche en azote, en silice, en fer et alumine, en chaux et en potasse. qu'il contenait une proportion moyenne de chlore, d'acide sulfurique et de magnésie, enfin qu'il était pauvre en acide phosphorique et en soude. Aussi lui avons-nous attribué un engrais remplissant ces conditions et possédant la composition centésimale suivante :

Azotate de potasse	63.6
Chlorure d'ammonium	4.5
Phosphate d'ammoniaque	10.9
Sulfate de magnésie	12.7
Sulfate de fer	8.2
Total	99.9

ce qui correspondait aux quantités ci-dessous d'éléments fertilisants et immédiatement assimilables :

Azote	12.27
Potasse	29.59
Chlore	2.90
Acide phosphorique	5.81
Acide sulfurique	15.65
Magnésie	4.23
Oxyde de fer	4.31

Quant à la silice et à l'alumine, des expériences antérieures nous avaient montré que la quantité fournie par le sol est largement suffisante; il en est de même de la chaux qui est apportée à la fois par l'eau d'arrosage et par la terre.

Pendant la durée de l'expérience, nous avons distribué aux plantes destinées à être traitées 25 gr. de l'engrais ci-dessus, ce qui correspondait aux proportions suivantes :

Azote	3gr,06
Potasse	7,39
Chlore	0,72
Acide phosphorique	1,45
Acide sulfurique	3,91
Magnésie	1,06
Oxyde de fer	1,08

Les *Dracœna* témoins ou soumis à ces essais étaient cultivés dans des pots de très faibles dimensions (10 centim. de hauteur) et pouvant contenir à peine 330 gr. du terreau de Maurepas dans lequel les plantes étaient cultivées. L'expérience a commencé sur des boutures de 25 à 30 centimètres de hauteur; elles ont passé neuf mois en serre, du mois de mars au mois de novembre, sans avoir subi aucun rempotage. L'effet des engrais était nettement visible très peu de temps après le début des expériences et s'est accentué de plus en plus.

Voici quel était leur état comparatif à la fin des essais : les plantes traitées étaient beaucoup plus fortes et beaucoup plus vertes que les autres; leurs tiges étaient plus turgescentes, plus dures, plus lignifiées, leurs racines étaient aussi plus développées, mais non pas proportionnellement aux parties aériennes; tandis que les plantes non traitées n'avaient qu'une hauteur de 50 centimètres et pesaient seulement 260 gr., les *Dracœna* soumis à l'action des engrais avaient 90 centimètres de haut et un poids de 480 gr., soit près du double; les poids à l'état sec étaient respectivement de 73 et de 131 gr. Les analyses ont indiqué pour les deux séries de plantes les compositions suivantes :

	Dracœna	
P. 100 de matière sèche.	non traité.	traité.
Azote	2.20	2.72
Cendres	17.50	18.11



Composition centésimale des cendres.

Silice	71.50	71.65
Chlore	2.71	2.37
Acide sulfurique	3.44	1.89
Acide phosphorique	2.98	2.49
Oxyde de fer	2.10	2.59
Alumine	0.05	0.51
Chaux	6.04	6.83
Magnésie	1.40	1.05
Potasse	8.70	8.70
Soude	0.68	1.27
Oxyde de manganèse	traces	traces

Si l'on rapporte ces dosages au kilogramme de plante normale, on arrive aux résultats suivants :

Composition de 1 kilogramme de Dracœna Bruanti.

	Non traité.	Traité.
	gr	gr
Eau	719,20	727,10
Matière sèche	280,80	272,90

	Non traité.	Traité.
	gr	gr
Azote	6,17	7,42
Cendres	49,14	49,42
Silice	35,40	35,13
Chlore	1,33	1,17
Acide sulfurique	1,69	0,93
Acide phosphorique	1,46	1,23
Oxyde de fer	1,03	1,27
Alumine	0,25	0,02
Chaux	2,96	3,37
Magnésie	0,68	0,51
Potasse	4,27	4,27
Soude	0,33	0,62
Oxyde de manganèse	traces	traces

Ce qui donne pour la composition moyenne des *Dracœna* entiers traités ou non traités :

Composition d'un Dracœna entier.

	Non traité.	Traité.
	gr	gr
Poids total	260,00	480,00
Eau	187,00	349,00
Matière sèche	73,00	131,00
Azote	1,60	3,56
Cendres	12,77	23,72
Silice	9,13	16,99
Chlore	0,34	0,56
Acide sulfurique	0,43	0,44
Acide phosphorique	0,38	0,59
Oxyde de fer	0,26	0,61
Alumine	0,006	0,12
Chaux	0,77	1,62
Magnésie	0,17	0,24
Potasse	1,11	2,06
Soude	0,08	0,30
Oxyde de manganèse	traces	traces

Conclusions. — On peut constater par ces tableaux que les compositions relatives des plants ayant reçu ou non des engrais sont à peu près semblables. La différence entre les sujets ne porte que sur les quantités de matières, ces matières restant dans les deux cas dans les mêmes proportions. Nous avions donc bien observé les relations convenables dans l'adjonction des engrais et les analyses préliminaires nous avaient parfaitement renseignés à ce sujet. L'assimilation n'a été aucunement modifiée en opérant de cette manière; elle est seulement plus active, les plantes absorbent plus de substances et croissent beaucoup plus rapidement.

Si, dans ces conditions, la composition centésimale des végétaux n'a pas été changée, on voit que la production finale a doublé, tant au point de vue de la matière minérale fournie par les engrais et par le sol qu'à celui de la matière organique, qui est édifiée par les cellules de la plante. Voici, en effet, d'après les tableaux précédents, les quantités relatives de ces deux sortes de substances pour un *Dracœna* entier.

	Non traité.	Traité.
	gr	gr
Matières organiques...........	60,23	107,28
Matières minérales............	12,77	23,72
Matière sèche totale............	73,00	131,00

Il parait bien y avoir une relation de cause à effet entre l'absorption des substances minérales et l'assimilation des matières organiques, entre les quantités de cendres fixées dans les tissus des végétaux et celles des corps carbonés élaborés dans les cellules à chlorophylle. On a donc tout intérêt à fournir largement les plantes en matières minérales pour qu'elles deviennent plus vigoureuses et qu'elles puissent former une proportion plus considérable de substances organiques, cette augmentation du poids du végétal pouvant aller du simple au double, quand l'alimentation minérale est convenablement et rationnellement assurée, ainsi que cela a eu lieu dans nos expériences.

Un résultat pareil, si tant est qu'il puisse se produire par d'autres moyens, ne pourrait s'obtenir que par des rempotages fréquents et dans des pots d'assez grandes dimensions pour que le sol pût fournir, de concert peut-être avec addition de divers engrais organiques, les proportions de matières nécessaires à l'édification plus hâtive des tissus de la plante. Les procédés que nous préconisons ont l'avantage d'éviter ces rempotages fréquents, d'où économie considérable de main-d'œuvre, de donner en moins de temps des plantes marchandes, et de pouvoir maintenir les plantes développées dans des pots de petites dimensions, ce qui est un des résultats les plus importants au point de vue de la demande horticole.

N° 161. — D'un mode particulier d'application des engrais par diffusion; par MM. Alexandre HÉBERT et G. TRUFFAUT.

GÉNÉRALITÉS. — Dans tous les essais d'application des engrais que nous avons effectués sur les végétaux d'ornement, nous avons préconisé l'emploi de substances fertilisantes, prises en quantités convenablement calculées, en dissolutions variant de 0^{gr},3 à 0^{gr},5

du mélange par litre, à raison d'un arrosage par semaine ou par quinzaine.

Il est absolument indispensable d'observer ces précautions dans la culture horticole où on a affaire à des plantes délicates et de prix élevé, qui pourraient être endommagées ou brûlées par l'usage inconsidéré des engrais, ce qui entraînerait une perte notable pour l'horticuteur. Cette sujétion est assez ennuyeuse et assez délicate à observer dans la culture des plantes appartenant aux praticiens ou aux particuliers, les ouvriers ou les jardiniers étant peu habitués à ces manipulations spéciales.

Il serait avantageux de pouvoir distribuer aux plantes d'ornement les engrais sous une forme ou dans des conditions où ils seraient peu à peu assimilables, de façon à éviter toute mise en liberté brusque de matière fertilisante qui pourrait être préjudiciable aux végétaux.

Nous nous sommes consacrés, pendant plusieurs années, à la solution de cette question; et après un grand nombre d'essais, nous croyons l'avoir résolue d'une façon satisfaisante et qui pourrait rendre des services, même dans des cas autres que ceux de la distribution des engrais, et chaque fois qu'on aurait intérêt à libérer peu à peu un corps soluble au milieu d'une masse de substance maintenue humide.

Expériences. — C'est sur le principe de la diffusion que sont basées nos expériences.

Nous nous servons de pastilles fortement comprimées formées avec le mélange convenablement préparé des engrais à employer et avec une certaine proportion d'un corps inerte absorbant, comme le kaolin ou l'argile; ces pastilles sont entourées d'une enveloppe en papier métallique qui ne laisse diffuser par ses interstices les engrais dans l'eau contenue dans la terre que peu à peu, d'une façon insensible et sans danger, ni dommage pour les plantes.

Pour nous assurer de la lenteur et de la progressivité de la diffusion des agents contenus dans ces pastilles, nous avons entrepris diverses séries d'essais avec un corps très soluble dans l'eau et facile à doser par des procédés volumétriques; nous nous sommes adressés à cet effet au carbonate de potasse, que nous avons associé à une quantité plus ou moins grande d'argile.

Il y avait lieu dans ces conditions d'étudier l'influence des deux facteurs suivants : 1° épaisseur de l'enveloppe métallique; 2° proportion d'argile incorporée au corps actif.

Nous avons disposé les expériences en nous servant de pastilles formées de carbonate de potasse et d'argile en proportions va-

riables et enrobées d'épaisseurs diverses de papier métallique; ces pastilles, qui renfermaient toujours la même quantité de carbonate de potasse, étaient enfouies dans des pots d'égale grandeur renfermant la même terre, ces pots recevant des arrosages identiques à intervalles égaux, de façon que le sol fût maintenu constamment humide. Les expériences étaient commencées le même jour et de temps en temps on déterrait des pastilles et l'on y dosait le carbonate de potasse restant de façon à pouvoir établir les courbes de diffusion relatives aux conditions dans lesquelles étaient effectuées les diverses séries d'expériences.

Nous avons mis en train les séries d'expériences suivantes :

Première série.

Pastilles renfermant 3 gr. CO^3K^2 (soit 7/8), 0gr,42 kaolin (soit 1/8).

a........... Sans enveloppe.
b........... Avec 1 enveloppe métallique.
c........... Avec 2 enveloppes métalliques.
d........... Avec 3 enveloppes métalliques.

Deuxième série.

Pastilles renfermant 3 gr. CO^3K^2 (soit 3/4), 1 gr. kaolin (soit 1/4).

a........... Sans enveloppe.
b........... Avec 1 enveloppe métallique.
c........... Avec 2 enveloppes métalliques.
d........... Avec 3 enveloppes métalliques.

Troisième série.

Pastilles renfermant 3 gr. CO^3K^2 (soit 1/2), 3 gr. kaolin (soit 1/2).

a........... Sans enveloppe.
b........... Avec 1 enveloppe métallique.
c........... Avec 2 enveloppes métalliques.
d........... Avec 3 enveloppes métalliques.

Nous avons suivi dans ces essais la diffusion jusqu'à épuisement à peu près complet des pastilles de façon à voir le temps qu'elles mettaient à céder leur matière active au milieu humide environnant.

Les dosages étaient exécutés en prélevant une pastille et en l'écrasant dans l'eau distillée de manière à libérer son contenu; on titrait alors le carbonate de potasse qui se dissolvait dans le liquide avec une solution d'acide sulfurique étendu en se servant de l'orangé Poirrier comme indicateur.

Les essais étaient toujours exécutés en double et donnaient

DURÉE des expériences.	PREMIÈRE SÉRIE.				DEUXIÈME SÉRIE.				TROISIÈME SÉRIE.			
	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*
Au début..........	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Après 3 jours.....	0,113	0,710	»	2,840	0,284	0,568	»	2,343	0,497	2,059	»	2,769
— 1 semaine...	0,028	0,142	2,059	»	0,071	»	2,059	»	0,284	»	1,917	»
— 2 semaines..	0,000	0,142	1,278	2,655	0,028	0,170	1,562	2,584	0,142	0,497	2,130	2,627
— 3 — ..	0,000	0,085	0,284	2,428	0,028	0,085	1,120	2,456	0,099	0,170	2,272	2,442
— 4 — ..	»	0,042	0,284	0,170	0,000	0,071	1,278	2,343	0,000	0,126	2,414	2,343
— 5 — ..	»	»	0,071	»	»	»	0,497	»	»	»	1,191	»
— 6 — ..	»	0,028	0,000	0,071	»	0,056	0,071	1,491	»	0,085	1,191	1,917
— 7 — ..	»	»	0,000	»	»	»	0,000	»	»	»	1,120	»
— 8 — ..	»	0,000	»	0,126	»	0,028	»	0,809	»	0,028	1,191	1,420
— 9 — ..	»	»	»	0,042	»	0,000	»	0,994	»	0,000	0,781	1,633
— 10 — ..	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,568	»
— 11 — ..	»	»	»	0,000	»	»	»	0,850	»	»	0,142	1,931
— 12 — ..	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,071	»
— 14 — ..	»	»	»	»	»	»	»	0,000	»	»	»	1,491
— 17 — ..	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,213

presque toujours des résultats très rapprochés pour les deux essais similaires.

Nos titrages périodiques nous ont donné les résultats ci-après, qui représentent le carbonate de potasse restant dans les pastilles :

Conclusions. — Ces chiffres montrent que la diffusion a été partout assez régulièrement progressive. On constate tout d'abord qu'elle est proportionnelle au nombre des enveloppes métalliques qui entourent les pastilles.

D'après cette épaisseur, on peut régler la lenteur de la diffusion et la provoquer dans un laps de temps qui peut facilement varier de 15 jours à 3 mois.

De plus, il semble bien que la diffusion soit sous la dépendance de la proportion de matière absorbante, l'argile, qui se trouve dans les pastilles; suivant que cette proportion varie de 1/8 à 1/2 pour les pastilles non enveloppées, le temps de la diffusion varie de 15 jours à un mois.

On peut donc, par les quantités de kaolin ajoutées et d'après le nombre des enveloppes dont on les entoure, agir sur la diffusion des matières formant les comprimés de manière à les mettre en liberté plus ou moins rapidement dans le milieu environnant. Ce procédé pourra être sans doute avantageusement employé dans diverses expériences de physiologie végétale ou animale et recevoir des applications intéressantes.

N° 162. — Acidité des urines. Sa détermination; par M. Charles LEPIERRE.

Cette question, quoique ayant donné lieu à un assez grand nombre de travaux, est une des plus complexes de l'analyse urologique. Le médecin attachant de plus en plus, et avec juste raison, une importance capitale à la détermination de l'acidité des urines, en présence de la diversité des procédés indiqués et de leurs résultats tout différents, j'ai cru devoir en reprendre l'étude.

C'est le résumé de ces recherches et les conclusions auxquelles elles m'ont conduit que j'expose aujourd'hui.

On admet que l'acidité des urines, telle qu'elle est généralement déterminée (c'est-à-dire par saturation directe de l'urine par une solution alcaline titrée en présence d'un indicateur coloré) est due aux phosphates monométalliques alcalins ou alcalino-terreux. Cependant, il ne faut pas oublier la présence de différents acides libres ou faiblement combinés, surtout celle de l'acide hippurique

qui apparaît presque constamment dans les urines de l'homme, sain ou malade (0,5 à 1 gr. et plus par litre), à des acides gras, aux acides paraoxyphénylacétique, hydroparacoumarique, phosphoglycérique, lactique, etc. (1).

Causes de l'acidité de l'urine. — La raison pour laquelle l'urine est acide alors que le sang dont elle dérive est alcalin est assez difficile à expliquer. On admet assez généralement que l'acidité est due à la transformation par l'acide urique du phosphate disodique en phosphate monosodique :

$$PO^4Na^2H + C^5H^4Az^4O^3 = C^5H^3Az^4O^3Na + PO^4NaH^2.$$

Cette réaction est exacte et j'ai vérifié de plus qu'elle était complète. Mais si nous étudions les proportions relatives des différents éléments d'une urine normale, il est facile de vérifier *a priori* que la réaction ci-dessus est insuffisante à expliquer l'acidité moyenne des urines normales. Préparons, comme je l'ai fait, une liqueur renfermant par litre un centième de molécule de PO^4Na^2H (soit $1^{gr},42$ du sel anhydre ou 3,58 du sel hydraté) et $0^{gr},4$ d'acide urique pur. Ces proportions sont celles d'une urine normale ($1^{gr},43$ de phosphates alcalins et 0,4 d'acide urique, selon Gautier (2). En chauffant légèrement, on obtient la dissolution complète de l'acide urique. Déterminons l'acidité de la liqueur avec une solution décinormale de soude, à froid et en présence de la phénolphtaléine, qui, on le sait, dans ces conditions, transforme le phosphate monosodique en disodique (Joly); dans ces mêmes conditions, l'urate acide formé est neutre. Pour saturer 100 cc. dans cette solution, il m'a fallu 2 cc. de soude, soit 8 milligr.; la théorie indique 9 milligr.

Cette acidité rapportée au litre correspond à 2 cc. de *soude normale*. Or, l'on sait depuis longtemps que les urines saines ont une acidité qui *équivaut à 20 cc. environ de soude normale* (acidité déterminée par des procédés analogues au précédent), c'est-à-dire 10 fois plus élevée que dans le cas précédent.

Donc pour que l'acide urique soit la cause unique de l'acidité des urines par transformation du phosphate disodique en monosodique, il faudrait qu'il existât dans ce liquide à des doses dix fois plus élevées, soit 3 à 4 grammes.

(1) Comme on le sait, l'acide urique doit être éliminé de cette liste, ce corps pouvant être considéré comme neutre au tournesol et légèrement acide à la phtaléine.

(2) *Chimie biologique*, 1897, p. 595.

On arrive à des résultats semblables en étudiant l'acidité d'un mélange de phosphate disodique, d'acide urique et d'acide hippurique dans les proportions où ils se trouvent dans les urines. C'est ainsi qu'en dosant comme précédemment l'acidité du mélange : 2,13 PO^4Na^2H (anhydre), 0,4 acide urique, 0,5 acide hippurique par litre, j'ai obtenu $4^{cc},5$ de NaOH N/10 pour 100 cc., soit 18 milligr. de soude, la théorie indiquant 20 milligr. Rapportée au litre, l'acidité de ce mélange correspond à environ 5 cc. de *soude normale*, soit 4 fois moins que l'acidité moyenne.

En d'autres termes, l'acidité imputable (indirectement) à l'acide urique, à la dose de $0^{gr},4$ par litre d'urine correspond à 2 cc. environ de soude normale, celle due à l'acide hippurique est de 3 cc.; enfin celle qui proviendrait des autres acides est tout au plus de 1 à 2 cc., soit en tout 6 à 7 cc. Nous sommes loin, on le voit, des 20 ou 22 cc. correspondant à l'acidité déterminée par les mêmes procédés.

Il faut donc que l'acidité des urines, c'est-à-dire la formation des phosphates acides, ait d'autres causes parmi lesquelles les deux suivantes me paraissent plus probables : le phosphate disodique par dialyse à travers le rein se dédoublerait en phosphate acide et en soude, le premier de ces corps traversant le rein en plus grande quantité; il serait également fort possible, comme le pensent Engel et Moitessier (1), que le phosphate disodique se dédoublât en phosphate monosodique grâce à l'anhydride carbonique, en vertu de l'équation :

$$PO^4Na^2H + CO^2 + H^2O = PO^4NaH^2 + CO^3NaH,$$

le bicarbonate étant rejeté dans le torrent sanguin et le phosphate acide déversé dans les tubes urinifères. Du reste, l'urine normale renferme 50 à 100 cc. de CO^2 par litre (Planer) capable, par la réaction précédente, de produire quelques décigrammes de phosphate monosodique.

Détermination de l'acidité des urines. — Que faut-il entendre par acidité des urines? Un grand nombre d'auteurs, suivant des errements anciens, croient avoir déterminé l'acidité des urines en y ajoutant une solution alcaline titrée et en notant le volume nécessaire à obtenir le changement de couleur en présence d'un indicateur déterminé, le tournesol généralement. Au point de vue théorique, cette méthode de détermination de l'acidité par *saturation directe* est absolument inexacte. En réalité, l'acidité d'une liqueur

(1) *Traité de chimie biologique*, p. 531.

quelconque correspond à la quantité de base nécessaire à la transformation des acides ou sels acides en *sels théoriquement neutres*, c'est-à-dire à la saturation des valences acides.

Gautier, Moitessier et Engel ont déjà appelé l'attention sur ce point capital; mais il semble que les urologistes ne soient guère disposés à suivre cette voie, puisqu'en 1896 encore, au Congrès international de Chimie, à Paris, on a adopté la méthode du professeur Huguet, basée sur la saturation directe de l'urine en présence du tournesol; des traités d'analyse d'urines publiés tout récemment recommandent encore cette méthode; dernièrement, M. Joulie a présenté un nouveau procédé de dosage de l'acidité urinaire qui fournit des résultats absolument différents des précédents et de plus inexacts (1).

Si l'on veut tirer de la connaissance de l'acidité des urines le profit qu'on est en droit d'en attendre, il faut absolument renoncer à la méthode de saturation directe et aux autres méthodes qui ne soient pas celles qui permettent le dosage de l'*acidité réelle*.

Je vais passer rapidement en revue les inexactitudes théoriques et les défauts pratiques des méthodes jusqu'ici préconisées et suivies.

Les phosphates acides qui existent dans les urines absorbent des quantités variables de soude selon les indicateurs colorés (Berthelot, Joly, etc.). La neutralité de l'acide phosphorique examinée à l'hélianthine est déterminée par 1 mol. de soude; au tournesol par 1,5 mol.; à la phénolphtaléine par 2 mol.

En d'autres termes, les phosphates tri- et dimétalliques solubles sont alcalins à l'hélianthine; avec ce réactif, les phosphates monométalliques seuls sont neutres; avec le tournesol, les phosphates trim. sont très alcalins, les di- légèrement alcalins et les monométalliques sont acides. Il en est de même avec la phénolphtaléine, avec cette différence que le changement de couleur ne se produit que lorsque tout le phosphate monomét. est transformé en dimét. (2 mol. d'alcali) alors qu'il se produit plus tôt et moins nettement avec le tournesol (1,5 mol.).

1° *Méthode de saturation directe ou acidimétrique.* — C'est la plus employée. Il résulte cependant de ce qui précède que, si on sature directement une urine par de la soude en présence du tournesol, le changement de couleur aura lieu dès que la moitié seulement des trois valences acides de PO^4H^3 seront saturées.

Il faut en outre observer que dans le cas de l'urine, en vertu de

(1) JOULIE, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1er février 1898.

sa couleur, il est impossible, en ajoutant le tournesol sensible au liquide, de reconnaître le point de saturation; en effet, à mesure qu'on ajoute la soude et dès le début on obtient une série de tons de plus en plus bleus, sans qu'on puisse saisir le moment où le liquide est saturé.

La formation du précipité de phosphates terreux a lieu à un moment où le liquide est encore acide.

Certains auteurs ont cherché à tourner la difficulté en faisant des essais à la touche sur papier bleu et rouge; j'ai vérifié que le doute subsistait comme ci-dessus quoique moins accentué; en tous les cas, le point exact final est *impossible* à atteindre. Les partisans de la méthode le confessent tacitement quand ils disent « qu'il est matériellement impossible d'apprécier la fin de la réaction avec une précision supérieure à 2 ou 3 gouttes de réactif ». (Dr Huguet.)

En admettant même que le point final fût facile à obtenir, l'inexactitude théorique de la méthode n'en subsiste pas moins.

Avec la phénolphtaléine, le changement de ton est sans contredit beaucoup plus net; mais le ton rose de ce réactif en présence des bases fait place, dans le cas des urines, à un ton *rose chair*, facile à observer surtout par comparaison avec de l'urine.

Toutefois, ici encore, nous n'obtenons que la saturation de 2 des 3 valences de l'acide phosphorique; les résultats seront donc supérieurs à ceux obtenus avec le tournesol puisqu'on se rapproche déjà plus de la neutralité chimique (1).

Il résulte de ce qui précède que la *méthode directe* ou *acidimétrique en présence du tournesol ou même de la phtaléine ne fournit qu'une partie de l'acidité totale et réelle des urines.*

Les mêmes conclusions s'appliquent aux méthodes indirectes alcalimétriques, par exemple à celle de M. Lépinois qui ajoute un excès de potasse à l'urine, en présence de phtaléine, et qui détermine cet excès avec HCl titré (2).

2° *Procédé de M. Joulie.* — M. Joulie a présenté tout récemment (3) un procédé nouveau pour le dosage de l'acidité des urines, basé sur l'emploi d'une solution décinormale de *sucrate de chaux* (2gr,8 CaO par litre) et sur l'apparition au sein de l'urine d'un trouble persistant dû à la formation de phosphate insoluble,

(1) La phénolphtaléine aurait de plus sur le tournesol l'avantage d'être beaucoup plus sensible; ce qui permet le dosage, par exemple, de certains acides gras, impossible avec le tournesol.

(2) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1896.

(3) *Loc. cit.*

trouble qui, selon l'auteur, correspond à la saturation du phosphate monosodique.

Séduit par la simplicité de cette méthode, j'en ai aussitôt entrepris l'étude et la vérification ; il résulte de mes expériences, faciles à répéter, que ce procédé ne saurait malheureusement prétendre à résoudre le problème que nous nous sommes posés, et que, bien au contraire, il fournit des résultats de beaucoup inférieurs à ceux obtenus avec la soude et le tournesol eux-mêmes. Cela m'a conduit à l'étude de l'action des solutions de chaux sur les phosphates solubles.

J'ai tout d'abord préparé la solution titrée de sucrate de chaux selon les indications de l'auteur. 10 cc. saturaient exactement 10 cc. H^2SO^4 N/10, en présence de phénolphtaléine, et $10^{cc},1$ à $10^{cc},2$ en présence du tournesol, c'est-à-dire étaient équivalents à la solution de NaOH N/10. Employons cette solution au dosage de l'acidité d'une urine.

Urine A. — 50 cc. de cette urine absolument claire exigeaient 10 cc. à $10^{cc},1$ de soude (phtaléine). En ajoutant le sucrate à un même volume d'urine, on observe l'apparition d'un léger trouble avec $4^{cc},1$; trouble net et persistant avec $4^{cc},5$; trouble abondant, se résolvant en un précipité avec 5 cc., c'est-à-dire la moitié de l'acidité indiquée avec la phtaléine. Si on examine à ce moment la réaction de ce liquide, on observe qu'il est très nettement acide. En ajoutant de la phtaléine, le changement de ton a lieu après avoir ajouté, *en tout*, 15 cc. de sucrate. En répétant l'essai, mêmes résultats. Remarquons que ce volume de sucrate est 1,5 fois plus grand que dans le cas de la soude.

J'ai soumis à des essais semblables 12 urines différentes, dont je donne plus loin les résultats, et j'ai toujours observé l'apparition d'un précipité permanent de phosphates bien avant que l'acidité (j'entends celle due aux seuls phosphates monométalliques) soit saturée; et cela souvent vers la moitié de cette saturation (1).

Afin d'établir complètement l'exactitude de ces conclusions, j'ai étudié l'action de l'eau de chaux ou mieux du sucrate de chaux sur les phosphates mono- et disodiques et sur le phosphate monocalcique, purs, en dehors de toute urine.

1° *Action de la chaux dissoute sur* PO^4H^2Na. — J'ai préparé une dissolution décinormale de phosphate monosodique pur, soit

(1) Si on remplace le sucrate par de l'eau de chaux titrée, les résultats exprimés en chaux sont les mêmes, c'est-à-dire que le sucrate agit simplement par sa base.

pour la formule $PO^4H^2Na.H^2O$, 13gr,8 par litre. Le sel était pur puisque 10 cc. de cette solution, en présence de la phénolphtaléine, ont été saturés par 10 cc. de NaOH N/10, en vertu de l'équation :

$$PO^4H^2Na + NaOH = PO^4HNa^2 + H^2O,$$

le changement de teinte apparaît dès que le ph. monosod. est transformé en disodique.

Si, au lieu de soude, on emploie la solution décinormale de sucrate de chaux de Joulie, deux réactions étaient théoriquement possibles :

$$2PO^4H^2Na + Ca(OH)^2 = PO^4CaH + PO^4Na^2H + 2H^2O, \quad (A)$$

$$4PO^4H^2Na + 3Ca(OH)^2 = (PO^4)^2Ca^3 + 2PO^4Na^2H + 6H^2O, \quad (B)$$

ou $2PO^4H^2Na$ pour $1.5\,Ca(OH)^2$.

L'expérience a démontré qu'en présence de la phtaléine, c'est la réaction B qui se produit :

10 cc. de PO^4H^2Na N/10 ont saturé			10cc NaOH N/10		
10	—	—	14,3 de sucrate de chaux N/10		
10	—	—	14,5	—	—
10	—	—	14,5	—	—

soit environ 1 cc. pour 1cc,5; c'est-à-dire que 133 milligr. de ph. monosod. ont saturé $15 \times 2^{mgr},8$ ou 42 milligr. de chaux, soit 1 mol. pour 0,75 mol. ou 4 mol. de phosphate pour 3 molécules de chaux; ce sont précisément les rapports de l'équation B.

Au point de vue des solutions normales, remarquons que dans les mêmes conditions (phtaléine comme indicateur) la quantité de sol. normale nécessaire à la saturation est 1 fois et demie plus grande dans le cas de la chaux que dans le cas de la soude. Ceci ressort des équations et essais ci-dessus et s'est trouvé vérifié avec les 12 urines examinées [Tableau I, comparer les chiffres des colonnes (1) et (3)]. Par suite de la formation d'une certaine quantité de phosphate tricalcique, nous nous rapprochons donc plus, avec la chaux, de la neutralité chimique, qu'avec la soude, sans toutefois l'atteindre.

Mais revenons à l'essai de M. Joulie. Dans les expériences précédentes, on observe dès le début la formation d'un précipité qui se dissout par agitation; ce trouble est dû à la formation de phosphate tricalcique, soluble dans le phosphate acide encore libre; après l'addition de quelques centimètres cubes de sucrate, le trouble devient permanent; il arrive un moment où ce phosphate ne se

redissout plus quoique le liquide renferme encore un phosphate monométallique, c'est-à-dire soit encore acide au tournesol et à la phtaléine. J'ai vérifié, en effet, qu'en ajoutant PO^4Na^2H à $CaCl^2$ en présence ou non d'ammoniaque, le précipité de PO^4CaH ou de $(PO^4)^2Ca^3$ est soluble dans PO^4NaH^2 en vertu des équations :

$$PO^4CaH + 2PO^4NaH^2 = (PO^4)^2CaH^4 + PO^4Na^2H,$$

et

$$(PO^4)^2Ca^3 + 8PO^4NaH^2 = 3(PO^4)^2CaH^4 + 4PO^4Na^2H \text{ (1)}. \qquad (C)$$

Ces équations nous montrent que dans la méthode de M. Joulie, le précipité se dissout tant qu'il existe du PO^4NaH^2 libre, mais à ce moment le liquide qui renferme du phosphate monocalcique est *encore nettement acide aux indicateurs*. Arrivé à ce point, si on continue l'addition de chaux un précipité permanent se forme aussitôt. En résumé, la réaction s'effectuerait en deux phases; l'équation de la 1re phase qui s'obtient en combinant les réactions B et C correspond à la transformation du PO^4NaH^2 en $(PO^4)^2CaH^4$:

$$4PO^4NaH^2 + Ca(OH)^2 = (PO^4)^2CaH^4 + 2PO^4Na^2H + 2H^2O,$$

dans la 2e phase on a :

$$(PO^4)^2CaH^4 + 2Ca(OH)^2 = (PO^4)^2Ca^3 + 4H^2O,$$

la formation du précipité de $(PO^4)^2Ca^3$ est le point final de la réaction de M. Joulie; on voit donc qu'il ne correspond nullement à la saturation des phosphates acides du liquide, et qu'il indique simplement la fin de la transformation des phosphates monomét. alcalins en phosph. monocalcique.

Ce procédé ne peut donc donner que des résultats erronés et se trouve condamné non seulement par ce qui précède, mais par le résultat obtenu avec les urines [voir tableau, colonne (2)].

2° *Action de la chaux dissoute sur le phosphate disodique.* — Au point de vue de la détermination de l'acidité des urines, en présence des réactifs colorés, cette question n'a aucun intérêt puisque le phosphate disodique est basique à la phtaléine et que par conséquent l'acidité de ce sel qui renferme encore un hydrogène acide ne peut, je l'ai dit, se déterminer par les moyens directs.

J'ai néanmoins profité de cette étude pour fixer les rapports de cette réaction.

J'ai préparé une solution décinormale de PO^4HNa^2 à $12H^2O$ pur,

(1) Il faut un excès de phosphate acide, car la réaction inverse peut se produire.

c'est-à-dire à 35gr,8 par litre, correspondant à 14gr,2 de phosphate anhydre. L'addition d'eau de chaux ou de sucrate à une solution de PO^4HNa^2 donne lieu à un précipité qui peut être de phosphate di- ou tricalcique :

$$PO^4Na^2H + Ca(OH)^2 = PO^4CaH + 2NaOH, \qquad (D)$$

ou

$$2PO^4Na^2H + 3Ca(OH)^2 = (PO^4)^2Ca^3 + 4NaOH + 2H^2O. \qquad (E)$$

Avec l'équation D, il n'y aura pas de changement dans la basicité du liquide filtré; au contraire, si c'est la réaction E qui se produit, au point de vue des solutions titrées comme 1 de chaux équivaut à 2 de soude, on voit que le liquide filtré aura une alcalinité inférieure d'un tiers à l'alcalinité primitive.

En traitant des volumes connus de la solution décinormale de phosphate par le sucrate de chaux, et en déterminant l'alcalinité d'une partie aliquote du liquide filtré, j'ai observé que les résultats se rapprochent de l'équation E, mais au lieu de 4 molécules de soude on n'en retrouve plus que 3,6, ce qui semble indiquer la formation de phosphate plus basique que le phosphate tricalcique et qui se formerait selon l'équation suivante qui résulte d'essais absolument concordants :

$$6PO^4Na^2H + 10CaO + 3H^2O = CaO.3(PO^4)^2Ca^3 + 12NaOH. \qquad (F)$$

Selon E, 2 molécules de PO^4Na^2H absorbent 3 mol. de chaux ; en réalité, selon F, 2 molécules de PO^4Na^2H absorbent 3,3 mol. de chaux.

L'action de la chaux sur le phosphate monocalcique, qui existe dans les urines, est très simple et aboutit au phosphate tricalcique.

Réciproquement, l'action de soude sur le phosphate monocalcique aboutit, en présence de la phtaléine, à l'équation ci-dessous :

$$3(PO^4)^2CaH^4 + 8NaOH = (PO^4)^2Ca^3 + 4PO^4Na^2H + 8H^2O.$$

3° *Méthode rationnelle de détermination de l'acidité des urines.* — Comme je l'ai dit, la seule méthode exacte permettant de déterminer l'acidité réelle d'une urine est celle dans laquelle les sels acides seront transformés en sels théoriquement neutres. La quantité de base (soude, par ex.), nécessaire à cette transformation, donnera la mesure de l'acidité réelle de l'urine.

Cette méthode doit aboutir à la transformation des phosphates acides (mono et dimétalliques) en phosphates trimétalliques, ainsi qu'à la transformation des carbonates acides en carbonates neutres et de même pour les autres acides ou sels acides.

Le professeur Gautier est le premier, à ma connaissance, qui ait indiqué la méthode que j'ai adoptée avec de légères modifications (1). Voici le principe de cette méthode :

Si, à une solution de phosphates acides et de carbonates, on ajoute de la soude titrée en excès, puis un excès également de chlorure de baryum, les phosphates passent à l'état de phosphate tribarytique, en vertu des équations :

(1) $2PO^4H^2Na + 4NaOH + 3BaCl^2 = (PO^4)^2Ba^3 + 6NaCl + 4H^2O$,

(2) $2PO^4HNa^2 + 2NaOH + 3BaCl^2 = (PO^4)^2Ba^3 + 6NaCl + 2H^2O$.

Les carbonates acides ou neutres passent à l'état de carbonate de baryum insoluble. En filtrant et en déterminant l'alcalinité résiduelle, avec une solution titrée d'HCl, on a par différence la quantité de soude absorbée par la saturation des valences acides des sels ou acides dissous, c'est-à-dire l'acidité de la liqueur. En pratique, on filtre le précipité, et, après lavage complet, on détermine l'alcalinité de la liqueur.

MM. Engel et Moitessier (2) ont rendu cette méthode plus commode en évitant le lavage du précipité et en déterminant l'excès de soude sur une partie aliquote de la solution (3); ces savants emploient le tournesol comme indicateur et le procédé à la touche. Etant donné la moindre sensibilité de ce réactif et la couleur du liquide, je préfère la phénol-phtaléine qui donne des résultats concordants à $0^{cc},1$ près; toutefois, je dois faire remarquer que les phosphates étant éliminés, on n'a plus à craindre avec le tournesol de réaction *amphotère;* il ne reste en jeu que la sensibilité plus ou moins grande des indicateurs : il est hors de doute, surtout pour les solutions décinormales employées, que la phénol-phtaléine est plus sensible.

Voici le *modus faciendi* que j'adopte et qui est celui de MM. Engel et Moitessier légèrement modifié :

Mesurer 50 cc. d'urine, les introduire dans un ballon de 100 cc.; ajouter 25 cc. de soude décinormale; remplir jusqu'au trait avec une solution de $BaCl^2$ à 5 ou 10 0/0 qui n'a pas besoin d'être titrée (soit 25 cc.); mélanger; filtrer sur filtre et entonnoir secs et recevoir dans un verre également sec. Mesurer 50 cc. de filtratum (correspondant à 25 cc. urine); ajouter quelques gouttes de phénol-

(1) Gautier, *Chimie biologique*, 2e édit., 1897, p. 634.

(2) Engel et Moitessier, *Chimie biologique*, 1897, p. 531.

(3) M. Drouin (*C. R.*, t. **111**) a employé une méthode semblable pour évaluer l'alcalinité du sang.

phtaléine en solution alcoolique à 1 0/0 ; déterminer l'alcalinité résiduelle avec une solution de HCl N/10 jusqu'à disparition du ton rose. Le changement de ton est très net. Avec le tournesol et à la touche, il faut quelques dixièmes de cc. en plus.

Soit N, le nombre de centimètres cubes d'HCl nécessaires à la neutralisation.

Si l'urine était neutre, il faudrait $12^{cc},5$ d'HCl N/10. L'acidité des 25 cc. d'urine est égale à (12,5 — N) d'HCl N/10 et pour un litre : 40 (12,5 — N).

Les résultats obtenus sont consignés dans la colonne (5) du tableau. On voit qu'ils sont, comme ils le devaient, notablement supérieurs à ceux fournis par les autres méthodes.

Remarques. — 1° Dans le cas où le liquide filtré ne présente aucune alcalinité, cela peut tenir à deux causes : l'urine était neutre ou elle était très acide.

Il peut alors arriver (urines G, H, L) que les 25 cc. de soude soient insuffisants pour les 50 cc. d'urine. Dans ce cas, on diminuera l'urine (25 cc., par ex.), ou bien on augmentera celle de la soude (40 cc., par ex.) (1); on modifiera le calcul en conséquence.

2° La soude doit être exempte de carbonates.

3° Par suite de la présence de phosphate disodique dans un grand nombre d'urines, il n'est pas indifférent d'intervertir l'ordre des deux réactifs NaOH et $BaCl^2$. Si on ajoute ce dernier d'abord, le phosphate disodique réagissant sur $BaCl^2$ donne un précipité de PO^4BaH, dont la dernière valence acide ne pourra plus être dosée par la soude en présence des indicateurs. Il faut donc alcaliniser d'abord et ajouter $BaCl^2$ ensuite.

Cependant la remarque précédente nous permettra, dans une certaine mesure, d'évaluer la quantité de phosphates monométalliques et de phosphates dimétalliques mélangés (2). Pour cela, à un certain volume d'urine ou d'une solution renfermant les deux sels, ajoutons du $BaCl^2$ et, *sans filtrer*, titrons l'acidité en présence de phtaléine ; le nombre de centimètres cubes de soude nécessaires correspond aux phosphates monosodiques transformés en trimétalliques. MM. Astruc, Imbert, Pagès ont également étudié cette réaction et vérifié son exactitude.

(1) 50 cc. urine + 40 cc. NaOH + 10 cc. $BaCl^2$; filtrer ; titrer l'alcalinité de 50 cc. : les 10 cc. de BaCl (1 gr.) sont suffisants pour précipiter les sels.

(2) Si l'urine ne renfermait que des phosphates monométalliques, le dosage par le procédé Gautier serait simplifié en ce sens que la filtration serait inutile et qu'il suffirait d'ajouter $BaCl^2$ et de titrer l'acidité par la soude, en présence de phtaléine, le phosphate se précipitant à l'état de phosphate tribarytique.

La différence entre ce dosage et celui fourni par le procédé Gautier (acidité totale) correspond à la soude absorbée par le phosphate disodique pour passer à l'état de sel trimétallique et permet par conséquent le dosage respectif de deux phosphates.

Les résultats obtenus par ce procédé avec quelques urines sont inscrits à la colonne (6); ils sont plus grands que ceux fournis par le dosage direct [colonne (1)], comme il était facile de le prévoir.

J'ai vérifié du reste, par des solutions titrées, l'exactitude du procédé Gautier ainsi que la possibilité du dosage d'un mélange de phosphate mono et disodique.

Je résumerai ici les conclusions de ce qui précède :

1 mol. de PO^4NaH^2 absorbe 1 mol. de NaOH par le procédé direct (phtaléine sans $BaCl^2$).

1 mol. de PO^4NaH^2 absorbe 2 mol. de NaOH par le procédé Gautier (phtaléine).

1 mol. de PO^4NaH^2 absorbe 2 mol. de NaOH par le procédé direct (phtaléine et $BaCl^2$).

1 mol. de PO^4NaH^2 absorbe $0^{mol},75$ de CaO (correspondant à $1^{mol},5$ de NaOH par le procédé à la chaux en présence de phtaléine).

1 mol. de PO^4Na^2H absorbe 0 mol. de NaOH par le procédé direct (phtaléine sans $BaCl^2$).

1 mol. de PO^4Na^2H absorbe 0 mol. de NaOH par le procédé direct (phtaléine avec $BaCl^2$).

1 mol. de PO^4Na^2H absorbe 1 mol. de NaOH par le procédé Gautier.

En d'autres termes : 1° Le procédé de saturation directe, par la soude et la phtaléine, correspond seulement à la transformation du phosphate monosodique en disodique (sans parler, bien entendu, des autres éléments acides);

2° Le procédé Gautier correspond à la transformation des phosphates mono et dimétalliques en phosphate trimétallique ;

3° Le procédé direct, par la soude en présence de $BaCl^2$ et phtaléine, correspond à la transformation du phosphate monosodique en trimétallique.

La différence entre 2° et 3° correspond pratiquement au phosphate disodique. L'emploi combiné de ces deux méthodes rendra des services dans l'appréciation de l'acidité des urines et la teneur en phosphates plus ou moins acides.

Le tableau qui suit résume les dosages effectués sur une douzaine d'urines diverses et par les différentes méthodes dont j'ai discuté la valeur dans cette étude.

Je terminerai par un résumé des conclusions générales :

La seule méthode exacte de dosage de l'*acidité réelle* des urines sera celle où tous les hydrogènes basiques seront substitués, c'est-à-dire celle qui correspondra à la formation des sels théoriquement neutres.

La méthode de M. A. Gautier répond à ces conditions. Elle doit donc être adoptée; le mode opératoire de ce savant peut être avantageusement modifié par la détermination de l'alcalinité d'une partie aliquote (Engel et Moitessier) et par l'emploi de la phénolphtaléine que je préconise.

En combinant cette méthode avec la détermination directe de l'acidité, par la soude, en présence de chlorure de baryum et de phtaléine, il est possible de déterminer les quantités respectives de phosphate monosodique et disodique qu'une solution renferme.

Acidité pour 100 cc. d'urine

(exprimée en centimètres cubes de soude décinormale) (1).

URINE.	SOUDE et phtaléine. (1)	PROCÉDÉ Joulie. (2)	SUCRATE et phtaléine. (3)	EAU de chaux et phtaléine. (4)	ACIDITÉ réelle (procédé A. Gautier, phtaléine). (5)	SOUDE et phtaléine (en présence de $BaCl^2$). (6)
	cc	cc	cc	cc	cc	cc
A (normale, adulte).	20,2	9,0	30,0	28,0	»	»
B (autre adulte)....	22,6	10,0	31,0	31,6	33,4	»
C (vieillard)........	10,8	7,2	15,0	14,3	26,0	»
D (enfant)..........	31,8	12,8	44,0	»	44,4	»
E (autre adulte)....	5,0	4,0	6,4	»	23,2	»
F (femme).........	30,2	15,4	42,0	»	42,4	»
G (bronch. chron.).	35,0	10,6	51,0	»	60,0	»
H (polynévrite).....	43,0	16,6	64,0	»	67,2	»
I (adulte).........	6,8	4,6	8,8	»	17,8	8,4
J (autre enfant)....	26,8	12,8	40,0	»	50,4	33,0
K (pneumonie).....	7,0	5,0	9,0	»	18,4	8,0
L (tuberculose)....	48,0	19,0	73,0	»	79,2	60,0

(1) Tous les essais ont été faits avec 50 cc. d'urine et, pour chaque urine, sans interruption, les uns après les autres, pour éliminer les causes d'erreurs provenant de l'altération des urines.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Observations relatives à l'action chimique de l'effluve sur les diélectriques liquides; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 691; 7.3.98). — L'auteur examine l'action de l'effluve sur des composés uniquement liquides, composés organiques qui, à l'état pur, conduisent mal l'électricité et interviennent dès lors comme diélectriques dont la résistance est comparable à celle du verre lui-même. Ces liquides remplissaient la totalité de l'espace annulaire de l'appareil. — *Essence de térébenthine.* Demeure presque inaltérée; l'auteur a isolé 3 pour cent de ditérébenthène. — *Huile d'olive.* S'altère faiblement et fournit une couche de matière noirâtre, insoluble dans tous les dissolvants; il semble qu'il s'agisse ici d'une condensation polymérique.— *Alcool absolu.* Développe à la longue des gaz (H et C^2H^6). Le liquide réduisait le nitrate d'argent ammoniacal, il renfermait encore beaucoup d'alcool. A la fin de la distillation, il restait une goutte huileuse représentant probablement un carbure moins hydrogéné que ne l'indiquerait la formule C^nH^{2n}. D'après le volume gazeux recueilli, un centième environ de l'alcool mis en expérience avait été décomposé. G. ANDRÉ.

Influence de la température sur les réactions chimiques; Albert COLSON (*C. R.*, t. **126**, p. 1136; 18.4.98). — L'*ortophosphate de zinc* $(PO^4)^2Zn^3$ sec se comporte, vis-à-vis de H^2S, comme les phosphates d'argent que l'auteur a déjà étudiés à cet égard. Après 35 jours de contact avec H^2S, entre 5 et 9°, il n'y a pas eu de réaction. Si on chauffe graduellement à 160° l'extrémité du tube où se trouve ce corps, H^2S est absorbé, notablement à 100°, rapidement à 160°. A temp. constante (100° par ex.), H^2S, mis au contact d'un excès de phosphate de zinc, est décomposé, dans l'unité de temps, proportionnellement au carré de la pression. L'absorption est moins rapide sous de faibles pressions. — *Sels de cuivre.* L'ortho et le pyrophosphate cuivriques secs, en présence de H^2S à 0°, absorbent lentement ce gaz; sous faible pression, l'action est plus lente. Si la temp. s'élève, la réaction s'accélère. La réaction plus vive et plus complète de H^2S sur les phosphates cuivriques n'est pas due à ce que cette réaction dégage plus de chaleur que

la décomposition des phosphates d'argent par H^2S. L'auteur a, en effet, trouvé que la réaction $P^2O^7Ag^4 + 2H^2S = P^2O^7H^4 + 2Ag^2S$ dégage 44^{Cal} par mol. de H^2S, le pyrophosphate cuivrique ne donnant, dans les mêmes conditions, que 25^{Cal} par mol. de H^2S. Le phosphate tribasique d'argent, décomposé par H^2S, fournit $44^{Cal},5$ par mol. de H^2S, l'orthophosphate cuivrique $+ 27^{Cal}$. G. ANDRÉ.

Actions chimiques de l'effluve électrique. Composés azotés en présence de l'azote libre; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 775; 14.3.98). — On a expérimenté sur des composés azotés très variés : alcalis, monoamines, polyamines, appartenant aux séries grasse, benzénique et pyridique, amides simples et complexes, nitriles, composés nitrés, albuminoïdes. — La plupart des composés organiques mis en expérience ont fixé de l'azote sous l'influence de l'effluve quelle que fût la fonction de ces composés; on a obtenu des polyamines, polyamides, des dérivés condensés; cette fixation a même lieu avec l'albumine. L'éthylamine, l'allylamine, le phénylhydrazine, l'urée sulfurée, les diamines éthylénique et propylénique ne fixent pas d'azote. La méthylamine et le nitrométhane ont même perdu de l'azote. — Les composés qui se rattachent à la série grasse perdent de l'hydrogène tout en fixant de l'azote, cette perte est du même ordre que celle des carbures d'hydrogène et des alcools de la même série. Les composés de la série benzénique : pyrrol, indol, ne perdent pas H en absorbant Az, pas plus que les carbures et phénols de la même série. La pyridine, en fixant Az, ne perd pas H, mais la pipéridine, qui en représente l'hydrure, en fixant Az, dégage son excès d'hydrogène et même 1 atome de plus. La comparaison des polyamines formées aux dépens des principes d'une même série renfermant le même nombre d'atomes de carbone et rapportée à Az^4, fournit les rapprochements suivants pour les amines dérivées de :

1° *Série méthylique.* — Carbure : $C^8H^{12}Az^4$; alcool : $C^8H^{16}Az^4.4H^2O$; alcalis primaire, secondaire, tertiaire : $C^6H^{12}Az^4$.
2° *Série éthylique.* — Carbure : $C^{16}H^{32}Az^4$; alcool : $C^8H^8Az^4.4H^2O$; alcali primaire : $C^4H^{16}Az^4$; diamine : $C^4H^{12}Az^4$.
3° *Série propylique.* — Carbure : $C^{15}H^{28}Az^4$; alcool : $C^{12}H^{16}Az^4.4H^2O$; alcali primaire : $C^9H^{18}Az^4$; diamine : $C^6H^{16}Az^4$.
4° *Série allylique.* — Carbure : $C^{30}H^{40}Az^4$; alcool : $C^{18}H^{20}Az^4.6H^2O$; alcali primaire : $C^{12}H^{20}Az^4$.

Donc, pour un même poids d'azote, la condensation du carbure, comparé à un même nombre d'atomes de carbone, va en croissant

du dérivé du carbure à celui de l'alcool (sauf pour la série méthylique monocarbonée) et du dérivé de l'alcool à celui de l'alcali primaire (sauf pour la série éthylique). — En ce qui concerne les corps isomères, les deux propylamines se comportent sensiblement de même ainsi que les deux propylènes, alcools et aldéhydes propyliques; de même le nitrile toluique et le cyanure de benzyle, de même les trois toluidines. La benzylamine fixe plus mal l'azote que la toluidine; la méthylaniline l'absorbe mieux. — Les composés qui fixent l'azote par simple addition et sans élimination d'hydrogène se comportent comme des amines ou des amides. Au point de vue de la saturation des éléments et de la constitution des composés résultants, on voit que chaque atome d'azote fixé exigeant trois atomicités pour sa saturation, la constitution d'une molécule formée par voie d'addition réclamera deux atomes d'azote et comportera six unités de saturation. On devra retrouver cette capacité de saturation satisfaite dans le composé résultant, à moins que ce composé n'ait acquis une constitution cyclique. G. ANDRÉ.

Sur les sulfoantimonites alcalins; POUGET (*C. R.*, t. **126**, p. **1144**; 18.4.98). — L'auteur fait agir le sulfure d'antimoine sur les monosulfures de sodium et d'ammonium. Le sel *normal* SbS^3Na^3 s'obtient par dissolution de Sb^2S^3 dans Na^2S; la dissolution, la concentration et la filtration de la liqueur doivent se faire dans l'hydrogène. L'analyse conduit à la formule $SbS^3Na^3 + 9H^2O$. Ce corps, chauffé dans l'hydrogène, ne se déshydrate complètement qu'au-dessus de 150°, en donnant une poudre rouge; il est très oxydable. — *Métasulfoantimonite de sodium*. En évaporant à froid une solution de Na^2S saturée de Sb^2S^3, on n'obtient que des cristaux tétraédriques du sulfoantimoniate. En concentrant à chaud, il y a dédoublement en orthosulfoantimonite, qui reste dans la liqueur, et métasulfoantimonite SbS^2Na, qui se précipite sous forme d'une poudre noire. — L'action du sulfure d'ammonium diffère de celle de K^2S et de celle de Na^2S. Sb^2S^3, traité à froid par une solution concentrée de sulfure d'ammonium, ne se dissout que partiellement; le résidu se transforme rapidement en une masse volumineuse de petits cristaux jaune verdâtre. La dissolution surnageante contient du *sulfoantimonite normal* $SbS^3(AzH^4)^3$ précipitable par l'alcool en une poudre blanche, cristalline, facilement altérable. Les cristaux jaunes constituent le *métasulfoantimonite* SbS^2AzH^4, insoluble. G. ANDRÉ.

Chaleurs de neutralisation de l'acide éthylphosphorique; G. BELUGOU (*C. R.*, t. **126**, p. 1151; 18.4.98). — L'auteur opère

avec une solution renfermant 1 mol. $PO^4(C^2H^5)H^2$ dans 6 litres. Il obtient :

	Cal
$PO^4(C^2H^5)H^2$ diss. + KOH diss.............	+15,5
$PO^4(C^2H^5)KH$ diss. + KOH diss.............	+13,8
$PO^4(C^2H^5)K^2$ diss. + KOH diss.............	+ 2,8

L'acide glycérophosphorique, déjà examiné par l'auteur, fournissait respectivement : + $15^{Cal},4$; + $13^{Cal},9$; + $0^{Cal},4$; l'acide phosphorique donne : + $15^{Cal},9$; + $11^{Cal},1$; + $6^{Cal},6$. On en conclut que l'éthérification de l'ac. phosphorique par 1 mol. d'alcool se fait aux dépens de la fonction alcool et qu'elle laisse persister les deux fonctions acides fort et faible. La quantité de chaleur dégagée par la 2e mol. d'alcali agissant sur les éthers acides est plus grande que celle produite par PO^4H^3 dans les mêmes conditions ; donc, les monoéthers-phosphates dipotassiques sont moins facilement dissociables en solution aqueuse que les phosphates correspondants. L'acide éthylphosphorique se comporte, vis-à-vis de l'hélianthine et de la phtaléine, comme les acides phosphorique et glycérophosphorique ; on peut, par conséquent, le doser volumétriquement. G. ANDRÉ.

Sur les bromures d'argent ammoniacaux ; JARRY (*C. R.*, t. **126**, p. 1138 ; 18.4.98). — AgBr sec, soumis à l'action de AzH^3 liquéfié, devient blanc. On évapore l'excès de liquide en maintenant le tube à expériences à — 30°. Si on élève la temp., on voit, à + 4°, se produire un abondant dégagement gazeux ; vers 35°, un nouveau dégagement a lieu et AgBr redevient jaune. Le poids de AzH^3 qu'abandonne le bromure, est le même la seconde fois que la première, il répond à 1,5 mol. pour 1 mol. AgBr. Donc, la poudre blanche, formée au contact de AzH^3 liquide, contient 3 mol. AzH^3 pour 1 mol. AgBr. A + 4°, le corps a pour formule $AgBr.1,5AzH^3$; à 35°, le reste de AzH^3 s'en va. L'étude de la tension de dissociation de ces deux corps confirme les précédentes conclusions. — Ces deux combinaisons peuvent être obtenues cristallisées : $AgBr.3AzH^3$, en dissolvant AgBr dans AzH^3 liquide et évaporant ; $AgBr.1,5AzH^3$, en dissolvant AgBr dans AzH^3 aqueux et évaporant sur de la chaux. L'obtention d'un corps cristallisé avec l'ammoniaque aqueuse s'explique si on remarque que la solution ammoniacale du commerce est saturée sous une pression supérieure à celle qui représente, à la temp. ordinaire, la tension de dissociation du corps $AgBr.1,5AzH^3$. AgBr, mis au contact de cette solution, devient blanc ; or, si on étend d'eau, le liquide n'est

pas saturé sous une pression suffisante, AgBr.1,5AzH^3 se décompose, cède à l'eau AzH^3 et redevient jaune. La solution ammoniacale ordinaire peut donc retenir en dissolution le composé AgBr.1,5AzH^3 si on prend soin d'évaporer, non à l'air, mais dans une atmosphère de AzH^3. L'auteur confirme cette interprétation par l'étude de la solubilité de AgBr dans des solutions d'ammoniaque aqueuse diversement concentrées. Cette étude montre que ce sont les solutions moyennement concentrées dont il faut faire usage pour faire cristalliser AgBr.1,5AzH^3, les solutions très concentrées et, mieux encore, AzH^3 liquide fournissant AgBr.3AzH^3. — Ces deux bromures ammoniacaux se forment et se dissocient dans l'eau ammoniacale comme dans le vide; leur formation ou leur décomposition s'arrête quand l'eau est saturée sous une pression égale à leur tension de dissociation dans le vide. G. ANDRÉ.

Sur l'absence de l'argon dans la matière colorante du sang; J. A. ZALESSKI (*Arch. des sc. biol.*, t. **6**, p. 51). — Le sang contient 0^{cc},4 d'argon par litre, quantité double de celle qui devrait être obtenue si la teneur du sang en argon était subordonnée à la solubilité de ce gaz dans l'eau.

En dosant l'azote des dérivés de l'hémoglobine (hémine et hématoporphyrine) par la méthode de Kjeldahl ou par chauffage de la matière avec la chaux sodée, on trouve toujours des nombres de 1 à 2 0/0 moins élevés que ceux qui sont fournis par la combustion avec l'oxyde de cuivre.

Partant de ces deux faits intéressants, l'auteur recherche si la matière colorante du sang ne contiendrait pas de l'argon en combinaison chimique dissociable dans les conditions de l'extraction des gaz du sang, et si cet argon ne se trouverait pas mélangé à l'azote provenant de la combustion des pigments sanguins en présence de l'oxyde de cuivre.

L'expérience a démontré qu'on ne peut extraire d'argon des pigments sanguins; l'auteur s'en est assuré : 1° en examinant les spectres fournis par les gaz provenant de la décomposition, examinés dans des tubes de Geissler à électrodes de magnésium : on obtient le spectre de l'azote, mais jamais celui de l'argon; 2° en faisant passer ces gaz sur le magnésium ou le lithium chauffés au rouge (les gaz sont progressivement absorbés en totalité, tandis qu'avec les gaz atmosphériques il y a un important résidu).

ARTHUS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUILLET 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. MAYAUD (G.), pharmacien de 1re classe, ancien interne des hôpitaux, 70, boulevard Malesherbes.

Sont nommés membres non résidents :

M. PÉLABON (H.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille;
M. FESQUET, ancien élève de l'École normale supérieure, professeur au Collège de Dunkerque.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. GIGON (André), préparateur-adjoint à l'École de médecine, 7, rue Coq-Héron, présenté par MM. MOISSAN et THIBAULT;
M. PAULY, interne en pharmacie, préparateur à la Faculté de médecine, présenté par MM. A. GAUTIER et LAFONT;
M. VAYASS, étudiant en médecine, 158, rue Saint-Jacques, présenté par MM. GAUTIER et CHASSEVANT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MOUGIN (Henri), pharmacien à Nogent-sur-Seine, présenté par MM. DESGREZ et DESPIERRES;
M. BODROUX, maître de conférences à la Faculté des sciences de Poitiers, présenté par MM. GRIMAUX et Léon ROUX;
M. DUBOIN, maître de conférences à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

La Société a reçu :

Le *Bulletin de la Société d'encouragement;*

Les *Actualités chimiques;*

Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie;*

Le *Bulletin de la Chambre de commerce française de Montréal;*

Le programme des prix à décerner en 1899 de la Société industrielle de Mulhouse;

Les *Nouveautés chimiques pour 1898,* de M. Camille Poulenc;

Deux volumes de la *Petite Encyclopédie pratique de chimie industrielle*, de Billon : le *Sucre* et l'*Eau;*

Une note à propos de la bibliographie chimique, par M. L. L. de Koninck;

Le quatorzième fascicule du quatrième volume de l'*Handbuch der organischen Chemie*, de Beilstein.

Le traité avec M. Masson, pour l'édition du *Bulletin* pendant une période décennale, est mis aux voix et adopté.

M. Mouneyrat dit que la méthode de bromuration qu'il a proposée dans la série de l'éthane, appliquée au bromure de propyle, lui a donné de très bons résultats :

1° Le bromure de propyle (CH^3-CH^2-CH^2Br) chauffé avec la quantité théorique de brome et 20 0/0 de son poids de bromure d'aluminium, dans le but de préparer CH^3-$CHBr$-CH^2Br, lui a donné un rendement de 92 à 95 0/0 du rendement théorique en bromure de propylène CH^3-$CHBr$-CH^2Br;

2° Ce bromure de propylène, traité de la même façon, a fourni CH^3-$CHBr$-$CHBr^2$ (75 0/0 du rendement théorique) et CH^2Br-$CHBr$-CH^2Br (environ 10 0/0 du rendement théorique);

3° CH^3-$CHBr$-$CHBr^2$ et CH^2Br-$CHBr$-CH^2Br, bromés de la même façon, lui ont fourni tous deux le même corps CH^2Br-$CHBr$-$CHBr^2$ (70 0/0 du rendement théorique);

4° CH^2Br-$CHBr$-$CHBr^2$, soumis également à l'action du brome en présence de bromure d'aluminium, lui a donné un pentabromopropanol liquide $C^3Br^5H^3$.

M. Urbain expose ses recherches sur la limite inférieure de fractionnement, de poids atomique 97, obtenue par MM. Schützenberger et Boudouard : il expose les expériences qui lui ont permis de scinder nettement cette matière en yttrium à poids atomique 89 à oxyde blanc et terbines dont le poids atomique maximum fut trouvé égal à 151.4.

M. Blanc présente une note sur la constitution de l'acide camphorique née de considérations sur l'oxydation de l'acide isolauronolique.

M. Thomas, en faisant réagir le chlorure ferrique sur le bibromobenzène 1.4, a pu obtenir le déplacement partiel du brome par le chlore; on obtient ainsi toute une série de composés correspondant à la formule $C^6.Br.H^3Cl^2$. L'auteur a étudié le dérivé pentachloré C^6BrCl^5 qui fond à 228° et cristallise en longues aiguilles.

M. Béhal présente une note de M. Villiers sur la recherche et la séparation des terres, de la magnésie, et de l'oxyde de manganèse en présence des acides formant avec ces bases des sels insolubles.

M. Riban présente une note de M. Rabaut sur l'action du chlorure cuivreux sur les nitriles.

M. Béhal présente trois notes de M. Lambling sur les phényluréthanes des éthers et des nitriles de quelques oxyacides et de quelques corps à fonction alcool tertiaire et sur des dicétones du tétrahydro-β-oxazol, dérivées des phényluréthanes de quelques oxyacides.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 163. — Contribution à l'étude de la conductibilité électrique des solutions salines; par MM. R. GOLDSCHMIDT et A. REYCHLER.

Les vases électrolytiques dont on fait usage pour l'application de la méthode classique de Kohlrausch (par courants alternatifs et pont téléphonique) sont généralement assez volumineux et nécessitent l'emploi d'une quantité considérable de la solution étudiée. Cette circonstance, qui dans la plupart des cas n'entraîne aucun inconvénient sérieux, peut cependant gêner certains travailleurs spéciaux, notamment les chimistes physiologistes.

Les motifs qui ont déterminé les dimensions et la forme des vases les plus usuels (modèles de Kohlrausch et d'Arrhénius) sont indiqués dans la plupart des traités de physico-chimie.

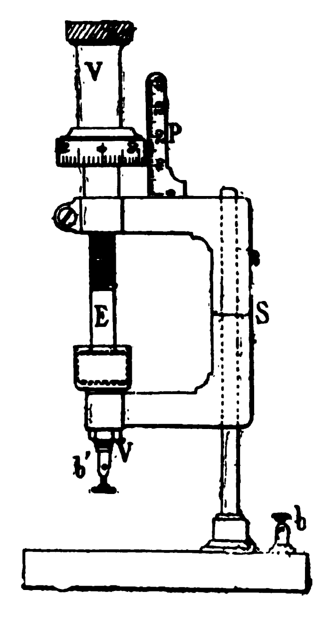
On donne aux électrodes, dûment platinées, une surface d'au

moins dix centimètres carrés, dans le but de réduire à un minimum négligeable le commencement de polarisation qui pourrait être provoqué par chaque poussée du courant alternatif. Dès lors, on se trouve forcé d'écarter les électrodes à une distance telle que la cellule électrolytique offre une résistance pratiquement comparable à un étalon de 10, 100 ou 1000 ohms.

Quelque décisives que paraissent les considérations que nous venons de rappeler, nous avons pourtant voulu essayer s'il serait vraiment impossible de mettre au service de la méthode Kohlrausch des vases électrolytiques moins volumineux.

La figure ci-jointe représente le type d'appareil dont nous avons fait usage.

Un godet en ébonite constitue le vase électrolytique. La vis micrométrique V, protégée à sa partie plongeante par une gaine en ébonite *E*, porte à sa base l'une des électrodes. Cette dernière correspond donc à la borne *b*. — La vis *V'* est en ébonite et se trouve traversée axialement par un fil de platine qui relie la borne *b'* à la deuxième électrode (fond du godet). — Lorsque les électrodes sont au contact, la vis micrométrique est au O. En toute autre position, la distance des électrodes est connue à 0,01 millimètre près par la lecture combinée de l'échelle indicatrice et du cercle divisé (1).



Nous disposons de deux appareils de ce genre. Le premier a été construit au moyen d'un Palmer de petites dimensions, et a des électrodes de $9^{mm},4$ de diamètre dans un godet de $15^{mm},5$. Il offre le grand défaut de ne plus permettre une audition téléphonique suffisamment nette lorsque la distance des électrodes atteint ou dépasse les trois millimètres. Aussi n'a-t-il servi qu'à des essais préliminaires, dont nous nous abstenons de rendre compte.

(1) Les électrodes sont en platine recouvert électrolytiquement d'une couche de noir de platine. La fixité de l'électrode inférieure est assurée par un contre-écrou. L'appareil étant coupé en S, le nettoyage du godet et l'introduction des liquides n'offrent aucune difficulté.

Notre deuxième appareil a une hauteur totale de 18 à 20 centimètres. Nous y avons adapté successivement des électrodes de 14^{mm},3 (dans un godet de 17^{mm},3) et des électrodes de 40 mm. (dans un godet de 47 mm.). En choisissant ce dernier diamètre, nous avons eu en vue la comparaison des résultats fournis par notre appareil avec ceux que nous fournirait un vase d'Arrhénius de dimensions ordinaires.

A. — *Essais faits avec des électrodes de 40 millimètres de diamètre.*

Nous avons commencé par étudier une solution cinquantième normale de chlorure potassique à 18° C, le local dans lequel nous opérions se trouvant maintenu à cette même température. La conductibilité spécifique du liquide étant 0,002244 (chiffre de Kohlrausch), il suffisait d'établir l'équation :

$$0,002244 = \frac{1}{R} \times \text{capacité},$$

pour calculer la *capacité* correspondant à telle ou telle distance des électrodes.

Passant ensuite à l'étude d'une solution cinq-centième normale du même sel, nous avons pu faire usage des capacités connues pour déterminer la conductibilité spécifique :

$$\text{conductibilité spécifique} = \frac{1}{R'} \times \text{capacité}.$$

Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus. Il renseigne en même temps sur quelques essais comparatifs faits à l'aide d'un vase d'Arrhénius (à électrodes de 40 millimètres).

DISTANCE des électrodes.	KCl 1/50 NORMAL.			KCl 1/500 NORMAL.		
	R.	Δ.	Capacité.	R'.	Δ'.	Conduct. spécifique.
Appareil Reychler-Goldschmidt (40 mm.).						
16 millimètres......	43,5 ω		0,097614	403,0 ω		0,0002422
15 —	41,5	5,0	0,093126	380,0	47,5	0,0002451
14 —	38,5		0,086394	355,5		0,0002430
		4,5			45,5	
12 —	34,0		0,076296	310,0		0,0002461
		5,0			46,5	
10 —	29,0		0,065076	363,5		0,0002469
		5,5			47,5	
8 —	23,5		0,052734	215,0		0,0002453
		5,0			48,5	
6 —	18,5		0,041514	166,5		0,0002493
		5,5			49,5	
4 —	13,0		0,029172	116,0		0,0002515
3 —	10,2	5,9	0,022889	90,5	52,5	0,0002529
2 —	7,1		0,015932	63,5		0,0002510
		7,1			63,5	
Appareil Arrhénius (40 mm.).						
b.................	98,5	»	0,221034	904,0	»	0,0002445
a (1)........... ..	24,75	»	0,055539	227,0	»	0,0002447

(1) La distance *a* était d'environ 8 millimètres.

Nous signalons dès à présent à l'attention du lecteur la variation des différences Δ, calculées par deux millimètres, et l'inconstance des chiffres trouvés pour la conductibilité de la deuxième solution.

B. — *Essais faits avec des électrodes de 14mm,3.*

Nous avons étudié entre petites électrodes une série de solutions salines, de types très variés. Mais, craignant de prendre dans ce *Bulletin* une place exagérée, nous ne reproduirons *in extenso* qu'une partie des résultats obtenus, notamment ceux qui se rapportent au chlorure potassique. — Le tableau graphique, que nous établirons ultérieurement, donnera des renseignements plus complets sur l'ensemble de nos expériences.

Voici donc d'abord les chiffres fournis par nos deux solutions principales :

TABLEAU

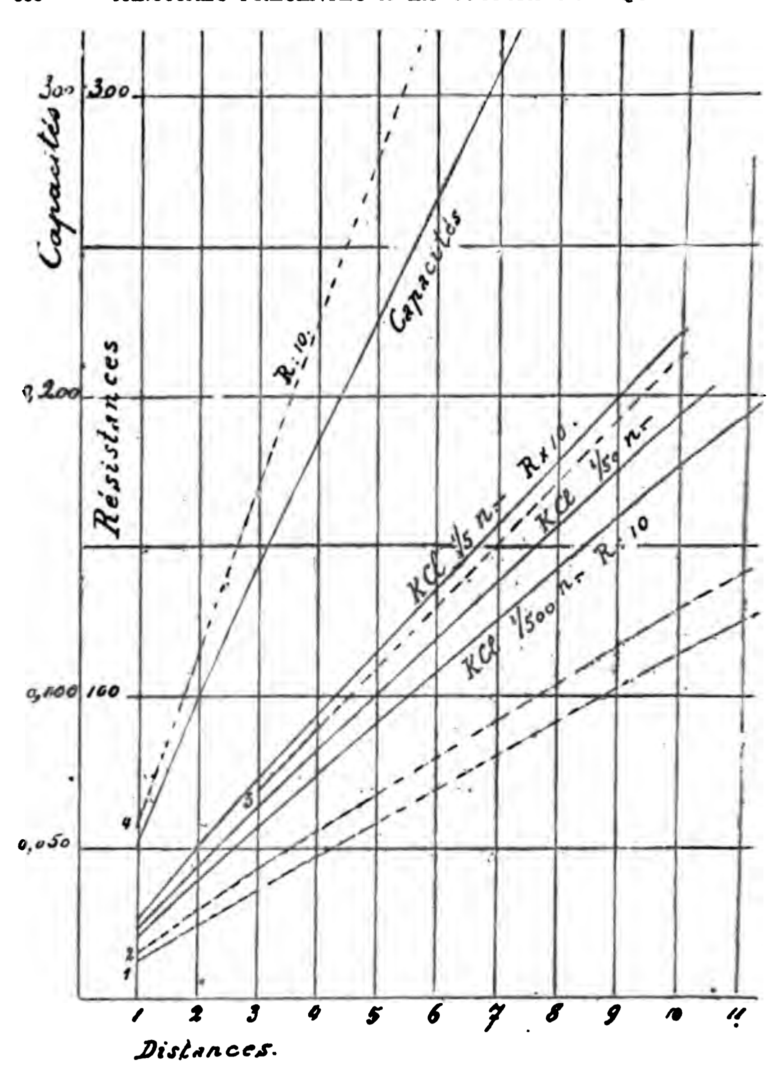
DISTANCE des électrodes.	KCl 1/50 NORMAL, A 18°.				KCl 1/500 NORMAL.	
	R.	Δ.	Capacité.	Δ'.	R'.	Conduct. spécifique.
11 millimètres......	211,0 ω		0,473484		1930 ω	0,0002453
		18,0		0,0404		
10 —	193,0		0,433092		1763	0,0002454
		18,5		0,0415		
9 —	174,5		0,391578		1590	0,0002463
		18,5		0,0415		
8 —	156,0		0,350064		1420	0,0002465
		15,5		0,0415		
7 —	137,5		0,308550		1250	0,0002468
		18,5		0,0415		
6 —	119,0		0,267036		1080	0,0002473
		18,0		0,0404		
5 —	101,0		0,226644		915	0,0002477
		18,5		0,0415		
4 —	82,5		0,185130		745	0,0002485
		18,5		0,0415		
3 —	64,0		0,143616		575	0,0002498
		19,6		0,0440		
2 —	44,4		0,099634		395	0,0002522
		»		»		
1,5 —	34,5		»		302	»
		»		»		
1,25 —	28,8		»		255	»
		20,9		0,0460		
1 —	23,5		0,052734		208	0,0002535
		»		»		
0,75 —	18,2		»		160	»
		»		»		
0,50 —	12,0		»		106	»
		23,5		0,0527		

Il ressort de ce tableau qu'à partir d'une distance millimétrique suffisamment grande (3 à 4 mm.), les différences Δ et Δ' sont constantes. De 0 à 3 millimètres, ces différences sont variables.

On voit, en outre, que notre façon de chercher la conductibilité spécifique d'une solution ne donne pas un résultat suffisamment constant. Les chiffres trouvés varient d'une manière assez régulière avec la distance millimétrique des électrodes. Dans le cas actuel, la solution type étant plus conductrice que la solution comparée, la conductibilité cherchée se trouve d'autant plus forte que les électrodes sont plus rapprochées. (*N. B.* Notre premier tableau donne lieu à une observation du même genre.)

La méthode Kohlrausch, exécutée en petits appareils, *paraît* donc n'être pas à l'abri de tout reproche et fournit des résultats peu constants. Pour mieux pénétrer la raison d'être de cet état de choses, nous réunissons en un tableau graphique les données de nos expériences.

TABLEAU



REMARQUES. — 1° En ce qui concerne l'inscription des capacités, la coordonnée est prise à une échelle cinquante fois plus grande que celle de l'abscisse. Dans ces conditions on a calculé que la partie droite de la ligne des capacités fait avec l'abscisse un angle d'environ 64°, et que $\frac{dy}{dx} = 2,043$. Au point qui correspond à la distance (électrodique) de 1 millimètre, la tangente à la courbe des capacités fait avec l'abscisse un angle de près de 67°, et $\frac{dy}{dx} = 2,33$.

2° Pour l'inscription des résistances de certaines solutions (KCl et $HgCl^2$) il a fallu multiplier ou diviser les chiffres observés par un facteur qui se trouve marqué au tableau.

3° Les lignes ponctuées 1, 2, 3 et 4 se rapportent respectivement aux solutions suivantes : $AgAzO^3$, vingt-cinquième normal; $Ba(AzO^3)^2$, une molécule en cinquante litres; $CuSO^4$, même concentration; $HgCl^2$, une molécule en dix litres.

L'inspection du tableau graphique nous montre que les résistances observées pour une solution donnée se laissent inscrire sur une ligne qui est approximativement une droite pour la très grande partie de son parcours. Le prolongement de cette droite ne passe pas par le 0 du système de coordonnées, et la ligne doit s'infléchir en une courbe pour atteindre ce 0. Or, les courbes des différentes solutions ne sont pas absolument semblables : l'inflexion est plus ou moins prononcée et correspond à une partie plus ou moins longue de l'abscisse. Les différents tracés ne sont donc pas absolument comparables entre eux, et il n'est pas étonnant de voir que les capacités, calculées d'après la conductibilité admise d'une solution type, conduisent pour les autres solutions à des conductibilités plus ou moins erronées.

Pour juger du degré d'inflexion d'une courbe, on peut calculer en ohms la résistance des tranches millimétriques successives. La solution de KCl cinquantième normale donne ainsi (pour des électrodes de 14^{mm},3) :

Pour le premier millimètre....................	23,5	ohms
Pour le deuxième millimètre	44,4 — 23,5 = 20,9	—
Pour le troisième millimètre......	64,0 — 44,4 = 19,6	—
Pour le quatrième millimètre.....	82,5 — 64,0 = 18,5	—

A partir de là, chaque millimètre additionnel apporte une résistance de 18,5 ohms.—L'ensemble des quatre premiers millimètres exerce une résistance de 82,5 ohms au lieu de la résistance normale de $18,5 \times 4 = 74$ ohms. (L'excès est d'environ 10 0/0.)

Les irrégularités que nous venons de mettre en évidence ne sauraient s'expliquer uniquement par la polarisation des électrodes (1). On comprendrait à la rigueur que l'excès de résistance manifesté par le premier millimètre fût provoqué par un commencement de polarisation. Mais il serait difficile d'attribuer à la même cause l'excès trouvé pour la deuxième et même pour la troisième

(1) Ni par la résistance des parties métalliques de notre appareil, cette résistance étant négligeable.

couche millimétrique. L'interprétation des faits doit être cherchée dans un autre ordre d'idées.

Considérons une solution placée dans un godet cylindrique entre deux électrodes planes et parallèles. Le liquide ne conduit le courant par une section constante et ne manifeste des augmentations de résistance proportionnelles aux accroissements de la distance des électrodes que pour une partie de sa hauteur : notamment pour ces tranches millimétriques où les surfaces équipotentielles sont planes et parallèles. Tout contre les électrodes, et jusqu'à une certaine distance de celles-ci, cette condition ne se trouve pas réalisée, et les choses se passent comme si la section du conducteur électrique se trouvait diminuée. Ces considérations, familières aux physiciens, suffisent à rendre compte des phénomènes observés.

Si nous considérons maintenant dans leur ensemble les chiffres obtenus pour la conductibilité spécifique de la solution cinq-centième normale de chlorure de potassium, nous observons que les déterminations faites à l'aide de nos nouveaux appareils ont une tendance à donner des résultats un peu trop élevés. Mais comme cette tendance se manifeste aussi bien pour nos électrodes de 40 mm. que pour l'appareil plus petit, nous devons conclure qu'elle est produite avant tout par le rapprochement des électrodes, et que, moyennant l'élimination de cette cause d'erreur principale, on devrait obtenir des résultats utilisables, même à l'aide de nos électrodes de 14 mm.

D'après le mode opératoire généralement adopté, on dispose les électrodes à une distance déterminée, on mesure successivement les résistances R et R' de la solution type et de la solution comparée, puis on calcule :

$$\text{conductibilité spécifique} = \frac{0,002244 \times R}{R'}.$$

Mais comme les chiffres R et R' comprennent les excès de résistance apportés par les couches voisines des électrodes, le calcul n'est pas absolument irréprochable. Aussi préférons-nous faire dépendre la conductibilité cherchée de *quatre résistances :*

R_m et R'_m, résistance de la solution type et de la solution comparée pour la distance *m* des électrodes;

R_n et R'_n, résistance de la solution type et de la solution comparée pour la distance *n* des électrodes.

La conductibilité de la solution comparée devient alors :

$$\frac{0,002244\,(R_m - R_n)}{R'_m - R'_n}.$$

En opérant de cette manière, nous considérons la capacité, non pas de notre appareil tout entier, mais d'une partie de cet appareil prise à une distance suffisante des électrodes. L'influence des couches à résistance anormale se trouve ainsi éliminée.

Quelques exemples feront mieux comprendre notre pensée.

DISTANCE des électrodes.	KCl 1/50 NORMAL.			KCl 1/500 NORMAL.		
	R.	Δ.	Capacité partielle.	R'.	Δ'.	Conduct. spécifique.
	Appareil Arrhénius (40 mm.).					
b................	98,50	73,75	0,165495	904	677	0,0002444
a................	24,75			227		
	Appareil G. et R. (40 mm.).					
12 millimètres......	34,00	21,00	0,047124	310	194	0,0002429
4 —	13,00			116		
	Appareil G. et R. (14mm,3).					
9 millimètres......	174,50	92,00	0,206148	1590	845	0,0002443
4 —	82,50			745		

On remarquera : 1° Que les chiffres de la dernière colonne ne diffèrent pas sensiblement d'une valeur moyenne 0,000244, et que par conséquent notre appareil à petites électrodes, d'une contenance maxima d'environ trois centimètres cubes, permet de reconnaître exactement la conductibilité d'une solution.

2° Que ces chiffres ne sont pas la moyenne de ceux que l'on obtiendrait d'après la méthode ordinaire en basant le calcul sur deux résistances seulement. Pour le dernier exemple notamment, nous trouverions à la distance de 9 millimètres la conductibilité 0,0002463 et, à 4 millimètres, 0,0002485.

Notre calcul par quatre résistances donne un chiffre inférieur à chacun des deux précédents.

Pour terminer cet exposé, il nous reste à présenter quelques observations d'ordre secondaire :

a) L'appareil G. et R. permet de déterminer la conductibilité

d'une solution d'après un mode opératoire qui est en quelque sorte l'inverse du procédé ordinaire. On commence par dresser, par des mesures de résistance faites sur une solution type, le ***tableau des « capacités »*** de l'appareil aux différentes distances millimétriques des électrodes. Passant alors à l'étude d'une solution quelconque, on fait choix d'une résistance de comparaison R', et, laissant le contact mobile du pont de Kohlrausch invariablement au milieu du fil gradué, on amène le silence du téléphone par les mouvements de la vis micrométrique. Dans l'équation « Cond. spéc. $= \frac{I}{R'} \times$ Capacité », R' est la résistance de comparaison employée, et la capacité est déterminée par la distance des électrodes.

Si on veut se donner la peine d'opérer successivement avec deux résistances de comparaison différentes, on peut calculer la conductibilité cherchée en se basant sur la différence des résistances employées et sur la différence des capacités correspondantes.

b) Pour travailler exactement à 18°, nous avons dû maintenir à cette température non seulement nos liquides, mais aussi nos appareils et le local dans lequel nous opérions. A l'avenir, nous éviterons cette difficulté en adaptant à notre cellule électrolytique un appareil thermorégulateur.

c) L'eau distillée qui a servi à la préparation des solutions avait une conductibilité de 0,000008. Les chiffres indiqués dans nos tableaux n'ont pas été corrigés de ce chef. Nous nous sommes assurés que la correction ne modifierait pas l'allure générale de nos *séries* de chiffres.

d) Notre travail a des points de contact avec certaines publications antérieures : Koller, *Wien. Ber.*, 1889, et Bryan, *Philosophical Magazine*, mars 1898. Notre mode opératoire diffère de celui de nos prédécesseurs par l'emploi de petits appareils et de solutions relativement concentrées. Nous croyons avoir fait ressortir plus nettement les variations de la conductibilité des solutions sous l'influence de la vicinité des électrodes.

N° 164. — Sur les phosphoglycérates organiques ; par MM. ADRIAN et TRILLAT.

Dans l'étude que nous avons faite (1) sur les phosphoglycérates acides, nous avons indiqué la possibilité de leur emploi pour la préparation de quelques glycérophosphates organiques. Nous

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, juin 1898.

avons aussi déjà présenté à la Société de pharmacie divers échantillons de sels organiques, en nous réservant de faire connaître ultérieurement le résultat de nos observations sur la préparation et les propriétés de ces nouveaux corps.

Ainsi que nos expériences l'ont démontré (1), l'acide phosphoglycérique se décompose facilement par simple concentration et régénère l'acide phosphorique libre. Chaque fois que nous avons essayé de faire agir cet acide sur une base organique, nous avons toujours constaté la présence des phosphates correspondants. C'est pour cette raison que nous avons préféré nous servir de sels acides au lieu de l'acide phosphoglycérique pour la préparation de phosphoglycérates organiques.

Ceux-ci se forment d'après l'équation suivante :

$$\left[PhO\begin{cases}OH\\O\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}\right]^2 Ca + \underset{\text{Cocaïne.}}{2C^{17}H^{21}AzO^4}$$

$$= \underset{\text{Phosphoglycérate de cocaïne.}}{PhO\begin{cases}OH.C^{17}H^{21}AzO^4\\OH.C^{17}H^{21}AzO^4\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}} + PhO\begin{cases}O\\O\end{cases}{>}Ca \atop \begin{cases}\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}.$$

Préparation des phosphoglycérates organiques.

Les glycérophosphates organiques (de cocaïne, quinine, phénylhydrazine, etc.) se préparent de la façon suivante :

Une solution de glycérophosphate neutre de chaux est additionnée d'acide sulfurique dilué jusqu'à acidité à l'héliantine, puis ramenée à la neutralité par quelques gouttes de glycérophosphate neutre. On chauffe, on sépare par filtration de sulfate calcique qui ne se précipite qu'à chaud; après avoir ajouté un excès de base, jusqu'à réaction alcaline et un grand excès d'alcool, on chauffe quelques minutes et on essore à la trompe pour séparer le glycérophosphate de chaux précipité. La solution est concentrée à aussi basse température que possible; on peut faire la dessiccation du produit dans le vide, sur l'acide sulfurique.

Le résidu brut est repris par un peu d'eau et agité plusieurs fois avec de l'éther, pour enlever tout l'excès de base; la solution aqueuse est évaporée de nouveau et le résidu trituré avec de l'alcool fort; le phosphoglycérate de chaux qui n'a pas été précipité reste en suspension. On répète deux fois ce traitement et finalement on sèche à 50-60° le résidu soluble dans l'alcool.

(1) *Ibid.*, mars 1898.

Des essais analogues ont été faits avec le glycérophosphate de strontiane, mais les résultats sont moins bons parce que le glycérophosphate neutre de strontiane n'est précipité qu'incomplètement par l'alcool.

L'emploi du glycérophosphate de baryum est également à rejeter, parce que l'acide phosphoglycérique se décompose rapidement et qu'il se forme du phosphate de la base dès qu'on chauffe pour agglomérer le précipité de sulfate de baryum.

Les bases fortes (quinine et cocaïne) paraissent seules capables de déplacer complètement la chaux du phosphoglycérate acide suivant l'équation que nous avons indiquée.

Les bases moins fortes (aniline, phénylhydrazine, pyridine, etc.) précipitent bien une certaine quantité de phosphoglycérate neutre de chaux, mais le résidu de la solution filtrée renferme une portion considérable de produit insoluble ou peu soluble dans l'alcool qui répond à la formule d'un sel double :

$$\left[PhO\begin{cases}OH\ base\\C^3H^5(OH)^2\\O\end{cases}\right]^2 Ca.$$

Phosphoglycérate de cocaïne $PhO\begin{cases}(OHC^{17}H^{21}AzO^4)^2\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}$.

Le sel de cocaïne se prépare en saturant une solution de phosphoglycérate acide de chaux par de la cocaïne en solution éthérée. On précipite par l'alcool le phosphoglycérate neutre de chaux formé; après avoir filtré et évaporé, on reprend le résidu par de l'alcool à 95 0/0 qui laisse un peu de phosphoglycérate neutre de chaux, on évapore la solution filtrée et on sèche à 100°. On obtient une masse vitreuse très soluble dans l'alcool et l'eau, presque insoluble dans l'éther.

Analyse. — 0gr,2616 de substance ont donné : CO^2, 0gr,5446; H^2O, 0gr,1684; soit C, 56.77; H, 7.14.

0gr,4518 ont donné : 15 cc. d'azote (temp. 19°, pression 746 mm.); soit Az, 3.75.

0gr,625 de substance ont donné : $Ph^2Mg^2O^7$, 0gr,1056; soit Ph, 4.73 — théorie : C, 57.06; H, 6.56; Az, 3.60; Ph, 3.98 — trouvé : C, 56.77; H, 7.14; Az, 3.75; Ph, 4.73.

L'excès de phosphore provient d'un peu de phosphoglycérate de chaux qui n'a pas pu être éliminé totalement.

Le sel de quinine $PhO\begin{cases}\left.\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\} C^{20}H^{24}Az^2O^2\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}$ a été préparé de la

même manière que le phosphoglycérate de cocaïne. Nous ne l'avons pas obtenu cristallisé, mais toujours à l'état amorphe. Les chiffres d'analyse correspondent à ceux d'un dérivé anhydre.

Les bases faibles, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, telles que la pyridine, l'aniline, la phénylhydrazine et la quinoléine, nous ont donné comme produit principal non pas le sel organique correspondant, mais un sel double.

Exemple : Sel double de phénylhydrazine et de chaux

$$\left[PhO\begin{array}{l}\diagup OH.C^6H^5AzH.AzH^2\\ -OC^3H^5(OH)^2\\ \diagdown O\end{array}\right]^2Ca.$$

Analyse. — Théorie : Ph, 10.3; Ca, 6.69 — trouvé : Ph, 9.93; Ca, 6.9.

Le sel double de pyridine :

$$\left[PhO\begin{array}{l}\diagup OHC^5H^5Az\\ -OC^3H^5(OH)^2\\ \diagdown O\end{array}\right]^2Ca,$$

de quinoléine :

$$\left[PhO\begin{array}{l}\diagup OH.C^9H^7Az\\ -C^9H^5(OH)^2\\ \diagdown O\end{array}\right]^2Ca,$$

et d'aniline :

$$\left[PhO\begin{array}{l}\diagup OH.C^6H^7Az\\ -O.C^3H^5(OH)^2\\ \diagdown O\end{array}\right]^2Ca,$$

que nous avons préparés nous ont fourni à l'analyse des chiffres analogues qui ne permettent pas de les confondre avec les phosphates correspondants.

Réactions des phosphoglycérates organiques.

Les phosphoglycérates organiques neutres ou les phosphoglycérates doubles que nous avons obtenus sont amorphes. Ils sont assez stables une fois secs.

Par contre, chauffés en présence de l'eau, ils se décomposent rapidement.

Exemple : On chauffe pendant quelques minutes au bain-marie une solution aqueuse de phosphoglycérate de quinine, on obtient après refroidissement un précipité assez notable d'aiguilles cristallines que nous avons pu identifier avec le phosphate de quinine préparé directement avec l'acide phosphorique et la quinine. L'analyse a fourni les chiffres suivants, calculé pour

$PhO(OH)^3(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^25H^2O$: C, 57.4; H, 7.25; Ph, 3.70 — trouvé : C, 56.55; H, 7.04; Ph, 3.64.

Les phosphoglycérates de quinine et de cocaïne sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, ce qui permet de les différencier immédiatement des phosphoglycérates minéraux; ils sont insolubles dans l'éther.

Les sels doubles, tels que les dérivés calciques de la pyridine et de la phénylhydrazine, possèdent le même aspect amorphe : ils sont presque insolubles dans l'eau et l'alcool, ce qui les différencie des sels précédents.

Les phosphoglycérates organiques possèdent les caractères distinctifs des phosphoglycérates en général, en même temps que ceux des bases correspondantes.

Sel de cocaïne. — Coloration rouge brun avec l'iodure de potassium ioduré.

Avec l'acide sulfurique concentré chaud, mise en liberté d'éther benzoïque reconnaissable à l'odeur.

Sel de quinine. — Précipité blanc jaunâtre avec l'eau de brome, devenant pourpre par addition d'une goutte d'ammoniaque diluée, puis vert foncé avec excès d'ammoniaque.

En présence d'acide sulfurique dilué, d'eau de chlore et d'une trace de ferrocyanure de potassium, coloration rouge.

Sel de phénylhydrazine. — Coloration verdâtre avec perchlorure de fer en solution alcoolique.

Sel de pyridine. — Précipité jaunâtre avec l'acide picrique. Précipité brun avec l'iodure de potassium ioduré.

Sel de quinoléine. — Précipité vert par le ferrocyanure de potassium en présence d'acide chlorhydrique.

N° 165. — Action de l'acide carbonique sur les nitrophénates; par MM. MONNET et BENDA.

Pour démontrer l'influence acidifiante du groupe AzO^2, on indique en général le fait — observé dès la découverte des nitrophénols — que ceux-ci se dissolvent dans les carbonates alcalins avec dégagement de CO^2, tandis que les phénols non substitués ne sont pas *assez acides* pour décomposer les carbonates; les phénates traités par l'acide carbonique régénèrent le phénol; or, on croyait qu'il n'en était pas de même avec les nitrophénates : le nitrophénol déplaçant l'acide carbonique, on en concluait que ce dernier ne pouvait pas déplacer le nitrophénol.

Cette opinion, nous le croyons, est celle généralement admise, car elle se retrouve dans plusieurs traités de chimie.

Nous lisons dans le livre bien connu de Bernthsen (1) : « Le pouvoir acide du phénol est augmenté par l'entrée du groupe *nitro*, de sorte que les sels (des nitrophénols) ne sont pas décomposés par l'acide carbonique... » ; dans Gattermann (2) : « ... Donc on ne peut pas précipiter les nitrophénols de leurs solutions alcalines au moyen de l'acide carbonique. »

A la suite d'une série d'essais nous avons reconnu que cette opinion, qui d'abord nous semblait évidente, n'est pas juste.

D'après A. W. Hofmann (3), pour préparer l'orthonitrophénate de soude, on dissout le nitrophénol dans une solution diluée de soude caustique et précipite le sel formé par un excès de soude concentrée. Le nitrophénate ainsi obtenu contient toujours une certaine quantité d'alcali caustique que l'on transforme, par exposition à l'air, en carbonate ; ce dernier peut être ensuite séparé par cristallisation dans l'alcool.

Au courant d'une étude sur les nitrophénols nous avions besoin de ce sel à l'état de pureté ; pour accélérer la transformation de NaOH en Na^2CO^3, nous fîmes passer un courant d'acide carbonique dans un ballon contenant notre sel brut ; au bout de quelques minutes ce dernier changea de couleur. Au commencement d'un rouge écarlate, il se colora en jaune, d'abord seulement à la surface ; en même temps nous observâmes l'odeur caractéristique de l'orthonitrophénol et la partie supérieure du ballon se couvrait d'aiguilles de nitrophénol libre. Nous avions développé l'acide carbonique dans un appareil de Kipp au moyen d'acide chlorhydrique et de marbre ; nous répétâmes l'essai une fois avec de l'acide carbonique préparé avec une solution d'acide oxalique et de carbonate de soude, et une deuxième fois avec de l'acide carbonique dégagé en chauffant du bicarbonate de soude. — Dans tous ces essais nous pûmes faire la même observation : le nitrophénate fut décomposé.

Nous nous proposâmes alors d'étudier la réaction plus exactement et nous étendions nos expériences sur les deux isomères, le méta- et le paranitrophénol.

Nous avons trouvé que les sels des trois mononitrophénols isomères peuvent être décomposés par l'acide carbonique ou, plus exactement, que, contrairement à l'opinion admise jusqu'à présent,

(1) *Lehrbuch der organ. Chemie*, 1896, p. 398.
(2) *Die Praxis des organ. Chemikers*, 1894, p. 231.
(3) *Ann. de Liebig*, t. 102, p. 347.

l'acide carbonique est capable de précipiter les mononitrophénols des solutions aqueuses de leurs sels (1).

Orthonitrophénate de soude et acide carbonique.

Environ $1^{gr},66$ d'orthonitrophénate de soude, purifiés par cristallisation dans l'alcool et dissous dans 100 cc. d'eau, furent exposés à un courant d'acide carbonique. Ce dernier, dégagé en chauffant du bicarbonate de soude pur, passait à travers trois flacons laveurs qui étaient complètement remplis d'une solution de bicarbonate de soude et ensuite à travers un quatrième flacon contenant de l'eau distillée avec un peu de méthylorange; nous avons observé que dans tous les essais, cette solution de méthylorange changeait un peu de couleur; elle ne virait pas complètement en rose, pas même si on continuait pendant des heures à y faire passer l'acide carbonique; mais elle ne restait pas tout à fait jaune, non plus; elle prenait une nuance intermédiaire entre jaune et rose.

Au bout de peu de temps le liquide d'abord orangé se troubla en devenant plus jaune (clair) et des aiguilles jaunes se précipitent; leur quantité augmente lorsqu'on refroidit; on filtre et l'on traite le liquide filtré de nouveau avec l'acide carbonique. On obtient ainsi environ $1^{gr},15$ d'orthonitrophénol chimiquement pur, possédant les propriétés (point de fusion, etc.) indiquées dans la littérature; le rendement calculé est de $1^{gr},43$; la différence d'environ $0^{gr},28$ provient indirectement de la solubilité de l'orthonitrophénol dans l'eau; la réaction continue seulement jusqu'à ce qu'un équilibre chimique peut s'établir définitivement; ceci a lieu quand la quantité présente de dissolvant (eau) suffit à tenir en solution le reste du nitrophénol qui est encore sous forme de nitrophénate. La solution reste jaune.

Paranitrophénate de soude et acide carbonique.

Nous trouvons ici des circonstances un peu plus compliquées que pour l'orthonitrophénate, vu le fait que le paranitrophénol forme avec les bases, non seulement des sels neutres, mais aussi

(1) Nous laissons la question ouverte, si c'est bien l'acide carbonique qui décompose lui-même les nitrophénates, ou si la dissociation hydrolytique (que nous avons trouvée chez les trois nitrophénols) joue le rôle principal, tandis que l'acide carbonique ne fait que d'annuler l'équilibre en enlevant du système la NaOH mise en liberté par l'hydrolyse.

des sels acides (1); nous sommes arrivés à trouver les conditions sous lesquelles :

1° L'action de l'acide carbonique ne va que jusqu'à la formation du sel acide;

2° L'action de l'acide carbonique va jusqu'à la fin, c'est-à-dire jusqu'au déplacement du nitrophénol.

1° *Sel acide.* — Nous avons préparé le sel neutre $C^6H^4<^{ONa}_{AzO^2}, 4aq$ de la même manière que pour l'isomère en ortho avec la seule différence que nous le faisions cristalliser dans l'eau au lieu d'alcool.

Environ 5 gr. dissous dans 150 gr. d'eau furent exposés à température ordinaire à un courant d'acide carbonique; les aiguilles brillantes orangées furent recueillies sur un filtre; le liquide filtré refroidi donna de nouveau une certaine quantité de ces prismes fins. En tout, nous avons obtenu environ $2^{gr},8$ d'une substance identique d'après aspect, réactions, etc., avec le sel $C^6H^4<^{ONa}_{AzO^2}$, $C^6H^4<^{OH}_{AzO^2}, 2aq$ décrit par Fritzsche et par Salkowski.

2° *Paranitrophénol libre.* — Le sel acide étant relativement peu soluble dans l'eau, il se précipite, si l'on sature d'acide carbonique la solution concentrée du sel neutre. Si l'on veut que l'action du CO^2 aille jusqu'à formation du nitrophénol libre, il est donc nécessaire que le sel acide formé intermédiairement soit tenu en solution.

Environ 3 gr. du sel neutre, dissous dans 150 gr. d'eau, sont soumis à un courant assez vif d'acide carbonique; on refroidit ensuite indirectement avec un mélange de glace et de sel, filtre et presse bien. On obtient ainsi environ $0^{gr},3$ d'une substance colorée très faiblement en jaune clair; le liquide filtré extrait à l'éther en donne environ $0^{gr},9$. Après avoir de nouveau saturé à l'acide carbonique, on obtient encore $0^{gr},3$. En tout nous avons isolé environ $1^{gr},5$ d'aiguilles fines qui, quoique n'étant pas absolument incolores, représentent pourtant du paranitrophénol pur, leur point de fusion étant le même que celui d'un produit que nous avons préparé de la manière ordinaire et cristallisé trois fois dans l'acide chlorhydrique.

Les eaux-mères restaient jaunes, ce qui explique la petite diffé-

(1) Fritzsche, *Ann. de Liebig*, t. **110**. p. 155. — Salkowski, *ibid.*, t. **174**, p. 230.

couche millimétrique. L'interprétation des faits doit être cherchée dans un autre ordre d'idées.

Considérons une solution placée dans un godet cylindrique entre deux électrodes planes et parallèles. Le liquide ne conduit le courant par une section constante et ne manifeste des augmentations de résistance proportionnelles aux accroissements de la distance des électrodes que pour une partie de sa hauteur : notamment pour ces tranches millimétriques où les surfaces équipotentielles sont planes et parallèles. Tout contre les électrodes, et jusqu'à une certaine distance de celles-ci, cette condition ne se trouve pas réalisée, et les choses se passent comme si la section du conducteur électrique se trouvait diminuée. Ces considérations, familières aux physiciens, suffisent à rendre compte des phénomènes observés.

Si nous considérons maintenant dans leur ensemble les chiffres obtenus pour la conductibilité spécifique de la solution cinq-centième normale de chlorure de potassium, nous observons que les déterminations faites à l'aide de nos nouveaux appareils ont une tendance à donner des résultats un peu trop élevés. Mais comme cette tendance se manifeste aussi bien pour nos électrodes de 40 mm. que pour l'appareil plus petit, nous devons conclure qu'elle est produite avant tout par le rapprochement des électrodes, et que, moyennant l'élimination de cette cause d'erreur principale, on devrait obtenir des résultats utilisables, même à l'aide de nos électrodes de 14 mm.

D'après le mode opératoire généralement adopté, on dispose les électrodes à une distance déterminée, on mesure successivement les résistances R et R' de la solution type et de la solution comparée, puis on calcule :

$$\text{conductibilité spécifique} = \frac{0,002244 \times R}{R'}.$$

Mais comme les chiffres R et R' comprennent les excès de résistance apportés par les couches voisines des électrodes, le calcul n'est pas absolument irréprochable. Aussi préférons-nous faire dépendre la conductibilité cherchée de *quatre résistances :*

R_m et R'_m, résistance de la solution type et de la solution comparée pour la distance *m* des électrodes;

R_n et R'_n, résistance de la solution type et de la solution comparée pour la distance *n* des électrodes.

La conductibilité de la solution comparée devient alors :

$$\frac{0,002244\,(R_m - R_n)}{R'_m - R'_n}.$$

En opérant de cette manière, nous considérons la capacité, non pas de notre appareil tout entier, mais d'une partie de cet appareil prise à une distance suffisante des électrodes. L'influence des couches à résistance anormale se trouve ainsi éliminée.

Quelques exemples feront mieux comprendre notre pensée.

DISTANCE des électrodes.	KCl 1/50 NORMAL. R.	Δ.	Capacité partielle.	KCl 1/500 NORMAL. R'.	Δ'.	Conduct. spécifique.
Appareil Arrhénius (40 mm.).						
b................	98,50	73,75	0,165495	904	677	0,0002444
a................	24,75			227		
Appareil G. et R. (40 mm.).						
12 millimètres......	34,00	21,00	0,047124	310	194	0,0002429
4 —	13,00			116		
Appareil G. et R. (14mm,3).						
9 millimètres......	174,50	92,00	0,206448	1590	845	0,0002443
4 —	82,50			745		

On remarquera : 1° Que les chiffres de la dernière colonne ne diffèrent pas sensiblement d'une valeur moyenne 0,000244, et que par conséquent notre appareil à petites électrodes, d'une contenance maxima d'environ trois centimètres cubes, permet de reconnaître exactement la conductibilité d'une solution.

2° Que ces chiffres ne sont pas la moyenne de ceux que l'on obtiendrait d'après la méthode ordinaire en basant le calcul sur deux résistances seulement. Pour le dernier exemple notamment, nous trouverions à la distance de 9 millimètres la conductibilité 0,0002463 et, à 4 millimètres, 0,0002485.

Notre calcul par quatre résistances donne un chiffre inférieur à chacun des deux précédents.

Pour terminer cet exposé, il nous reste à présenter quelques observations d'ordre secondaire :

a) L'appareil G. et R. permet de déterminer la conductibilité

d'une solution d'après un mode opératoire qui est en quelque sorte l'inverse du procédé ordinaire. On commence par dresser, par des mesures de résistance faites sur une solution type, le *tableau des « capacités »* de l'appareil aux différentes distances millimétriques des électrodes. Passant alors à l'étude d'une solution quelconque, on fait choix d'une résistance de comparaison R', et, laissant le contact mobile du pont de Kohlrausch invariablement au milieu du fil gradué, on amène le silence du téléphone par les mouvements de la vis micrométrique. Dans l'équation « Cond. spéc. $= \frac{1}{R'} \times$ Capacité », R' est la résistance de comparaison employée, et la capacité est déterminée par la distance des électrodes.

Si on veut se donner la peine d'opérer successivement avec deux résistances de comparaison différentes, on peut calculer la conductibilité cherchée en se basant sur la différence des résistances employées et sur la différence des capacités correspondantes.

b) Pour travailler exactement à 18°, nous avons dû maintenir à cette température non seulement nos liquides, mais aussi nos appareils et le local dans lequel nous opérions. A l'avenir, nous éviterons cette difficulté en adaptant à notre cellule électrolytique un appareil thermorégulateur.

c) L'eau distillée qui a servi à la préparation des solutions avait une conductibilité de 0,000008. Les chiffres indiqués dans nos tableaux n'ont pas été corrigés de ce chef. Nous nous sommes assurés que la correction ne modifierait pas l'allure générale de nos *séries* de chiffres.

d) Notre travail a des points de contact avec certaines publications antérieures : Koller, *Wien. Ber.*, 1889, et Bryan, *Philosophical Magazine*, mars 1898. Notre mode opératoire diffère de celui de nos prédécesseurs par l'emploi de petits appareils et de solutions relativement concentrées. Nous croyons avoir fait ressortir plus nettement les variations de la conductibilité des solutions sous l'influence de la vicinité des électrodes.

N° 164. — Sur les phosphoglycérates organiques ; par MM. ADRIAN et TRILLAT.

Dans l'étude que nous avons faite (1) sur les phosphoglycérates acides, nous avons indiqué la possibilité de leur emploi pour la préparation de quelques glycérophosphates organiques. Nous

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, juin 1898.

avons aussi déjà présenté à la Société de pharmacie divers échantillons de sels organiques, en nous réservant de faire connaître ultérieurement le résultat de nos observations sur la préparation et les propriétés de ces nouveaux corps.

Ainsi que nos expériences l'ont démontré (1), l'acide phosphoglycérique se décompose facilement par simple concentration et régénère l'acide phosphorique libre. Chaque fois que nous avons essayé de faire agir cet acide sur une base organique, nous avons toujours constaté la présence des phosphates correspondants. C'est pour cette raison que nous avons préféré nous servir de sels acides au lieu de l'acide phosphoglycérique pour la préparation de phosphoglycérates organiques.

Ceux-ci se forment d'après l'équation suivante :

$$\left[PhO\begin{cases}OH\\O\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}\right]^2 Ca + \underset{\text{Cocaïne.}}{2C^{17}H^{21}AzO^4}$$

$$= \underset{\text{Phosphoglycérate de cocaïne.}}{PhO\begin{cases}OH.C^{17}H^{21}AzO^4\\OH.C^{17}H^{21}AzO^4\\OC^3H^5(OH)^2\end{cases}} + PhO\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>Ca\ \ OC^3H^5(OH)^2 .$$

Préparation des phosphoglycérates organiques.

Les glycérophosphates organiques (de cocaïne, quinine, phénylhydrazine, etc.) se préparent de la façon suivante :

Une solution de glycérophosphate neutre de chaux est additionnée d'acide sulfurique dilué jusqu'à acidité à l'héliantine, puis ramenée à la neutralité par quelques gouttes de glycérophosphate neutre. On chauffe, on sépare par filtration de sulfate calcique qui ne se précipite qu'à chaud; après avoir ajouté un excès de base, jusqu'à réaction alcaline et un grand excès d'alcool, on chauffe quelques minutes et on essore à la trompe pour séparer le glycérophosphate de chaux précipité. La solution est concentrée à aussi basse température que possible; on peut faire la dessiccation du produit dans le vide, sur l'acide sulfurique.

Le résidu brut est repris par un peu d'eau et agité plusieurs fois avec de l'éther, pour enlever tout l'excès de base; la solution aqueuse est évaporée de nouveau et le résidu trituré avec de l'alcool fort; le phosphoglycérate de chaux qui n'a pas été précipité reste en suspension. On répète deux fois ce traitement et finalement on sèche à 50-60° le résidu soluble dans l'alcool.

(1) *Ibid.*, mars 1898.

Des essais analogues ont été faits avec le glycérophosphate de strontiane, mais les résultats sont moins bons parce que le glycérophosphate neutre de strontiane n'est précipité qu'incomplètement par l'alcool.

L'emploi du glycérophosphate de baryum est également à rejeter, parce que l'acide phosphoglycérique se décompose rapidement et qu'il se forme du phosphate de la base dès qu'on chauffe pour agglomérer le précipité de sulfate de baryum.

Les bases fortes (quinine et cocaïne) paraissent seules capables de déplacer complètement la chaux du phosphoglycérate acide suivant l'équation que nous avons indiquée.

Les bases moins fortes (aniline, phénylhydrazine, pyridine, etc.) précipitent bien une certaine quantité de phosphoglycérate neutre de chaux, mais le résidu de la solution filtrée renferme une portion considérable de produit insoluble ou peu soluble dans l'alcool qui répond à la formule d'un sel double :

$$\left[PhO\begin{cases}OH\ \text{base}\\ C^3H^5(OH)^2\\ O\end{cases}\right]^2 Ca.$$

Phosphoglycérate de cocaïne $PhO\begin{cases}(OHC^{17}H^{21}AzO^4)^2\\ OC^3H^5(OH)^2\end{cases}$.

Le sel de cocaïne se prépare en saturant une solution de phosphoglycérate acide de chaux par de la cocaïne en solution éthérée. On précipite par l'alcool le phosphoglycérate neutre de chaux formé; après avoir filtré et évaporé, on reprend le résidu par de l'alcool à 95 0/0 qui laisse un peu de phosphoglycérate neutre de chaux, on évapore la solution filtrée et on sèche à 100°. On obtient une masse vitreuse très soluble dans l'alcool et l'eau, presque insoluble dans l'éther.

Analyse. — $0^{gr},2616$ de substance ont donné : CO^2, $0^{gr},5446$; H^2O, $0^{gr},1684$; soit C, 56.77; H, 7.14.

$0^{gr},4518$ ont donné : 15 cc. d'azote (temp. 19°, pression 746 mm.); soit Az, 3.75.

$0^{gr},625$ de substance ont donné : $Ph^2Mg^2O^7$, $0^{gr},1056$; soit Ph, 4.73 — théorie : C, 57.06; H, 6.56; Az, 3.60; Ph, 3.98 — trouvé : C, 56.77; H, 7.14; Az, 3.75; Ph, 4.73.

L'excès de phosphore provient d'un peu de phosphoglycérate de chaux qui n'a pas pu être éliminé totalement.

Le sel de quinine $PhO\begin{cases}\left.\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right\} C^{20}H^{24}Az^2O^2\\ OC^3H^5(OH)^2\end{cases}$ a été préparé de la

même manière que le phosphoglycérate de cocaïne. Nous ne l'avons pas obtenu cristallisé, mais toujours à l'état amorphe. Les chiffres d'analyse correspondent à ceux d'un dérivé anhydre.

Les bases faibles, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, telles que la pyridine, l'aniline, la phénylhydrazine et la quinoléine, nous ont donné comme produit principal non pas le sel organique correspondant, mais un sel double.

Exemple : Sel double de phénylhydrazine et de chaux

$$\left[\mathrm{PhO}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OH.C^6H^5AzH.AzH^2} \\ -\mathrm{OC^3H^5(OH)^2} \\ \diagdown \mathrm{O}\end{array}\right]^2 \mathrm{Ca.}$$

Analyse. — Théorie : Ph, 10.3; Ca, 6.69 — trouvé : Ph, 9.93; Ca, 6.9.

Le sel double de pyridine :

$$\left[\mathrm{PhO}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OHC^5H^5Az} \\ -\mathrm{OC^3H^5(OH)^2} \\ \diagdown \mathrm{O}\end{array}\right]^2 \mathrm{Ca,}$$

de quinoléine :

$$\left[\mathrm{PhO}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OH.C^9H^7Az} \\ -\mathrm{C^9H^5(OH)^2} \\ \diagdown \mathrm{O}\end{array}\right]^2 \mathrm{Ca,}$$

et d'aniline :

$$\left[\mathrm{PhO}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OH.C^6H^7Az} \\ -\mathrm{O.C^3H^5(OH)^2} \\ \diagdown \mathrm{O}\end{array}\right]^2 \mathrm{Ca,}$$

que nous avons préparés nous ont fourni à l'analyse des chiffres analogues qui ne permettent pas de les confondre avec les phosphates correspondants.

Réactions des phosphoglycérates organiques.

Les phosphoglycérates organiques neutres ou les phosphoglycérates doubles que nous avons obtenus sont amorphes. Ils sont assez stables une fois secs.

Par contre, chauffés en présence de l'eau, ils se décomposent rapidement.

Exemple : On chauffe pendant quelques minutes au bain-marie une solution aqueuse de phosphoglycérate de quinine, on obtient après refroidissement un précipité assez notable d'aiguilles cristallines que nous avons pu identifier avec le phosphate de quinine préparé directement avec l'acide phosphorique et la quinine. L'analyse a fourni les chiffres suivants, calculé pour

$PhO(OH)^3(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^25H^2O$: C, 57.4; H, 7.25; Ph, 3.70 — trouvé : C, 56.55; H, 7.04; Ph, 3.64.

Les phosphoglycérates de quinine et de cocaïne sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, ce qui permet de les différencier immédiatement des phosphoglycérates minéraux; ils sont insolubles dans l'éther.

Les sels doubles, tels que les dérivés calciques de la pyridine et de la phénylhydrazine, possèdent le même aspect amorphe : ils sont presque insolubles dans l'eau et l'alcool, ce qui les différencie des sels précédents.

Les phosphoglycérates organiques possèdent les caractères distinctifs des phosphoglycérates en général, en même temps que ceux des bases correspondantes.

Sel de cocaïne. — Coloration rouge brun avec l'iodure de potassium ioduré.

Avec l'acide sulfurique concentré chaud, mise en liberté d'éther benzoïque reconnaissable à l'odeur.

Sel de quinine. — Précipité blanc jaunâtre avec l'eau de brome, devenant pourpre par addition d'une goutte d'ammoniaque diluée, puis vert foncé avec excès d'ammoniaque.

En présence d'acide sulfurique dilué, d'eau de chlore et d'une trace de ferrocyanure de potassium, coloration rouge.

Sel de phénylhydrazine. — Coloration verdâtre avec perchlorure de fer en solution alcoolique.

Sel de pyridine. — Précipité jaunâtre avec l'acide picrique. Précipité brun avec l'iodure de potassium ioduré.

Sel de quinoléine. — Précipité vert par le ferrocyanure de potassium en présence d'acide chlorhydrique.

N° 165. — Action de l'acide carbonique sur les nitrophénates; par MM. MONNET et BENDA.

Pour démontrer l'influence acidifiante du groupe AzO^2, on indique en général le fait — observé dès la découverte des nitrophénols — que ceux-ci se dissolvent dans les carbonates alcalins avec dégagement de CO^2, tandis que les phénols non substitués ne sont pas *assez acides* pour décomposer les carbonates; les phénates traités par l'acide carbonique régénèrent le phénol; or, on croyait qu'il n'en était pas de même avec les nitrophénates : le nitrophénol déplaçant l'acide carbonique, on en concluait que ce dernier ne pouvait pas déplacer le nitrophénol.

Cette opinion, nous le croyons, est celle généralement admise, car elle se retrouve dans plusieurs traités de chimie.

Nous lisons dans le livre bien connu de Bernthsen (1) : « Le pouvoir acide du phénol est augmenté par l'entrée du groupe *nitro*, de sorte que les sels (des nitrophénols) ne sont pas décomposés par l'acide carbonique... » ; dans Gattermann (2) : « ... Donc on ne peut pas précipiter les nitrophénols de leurs solutions alcalines au moyen de l'acide carbonique. »

A la suite d'une série d'essais nous avons reconnu que cette opinion, qui d'abord nous semblait évidente, n'est pas juste.

D'après A. W. Hofmann (3), pour préparer l'orthonitrophénate de soude, on dissout le nitrophénol dans une solution diluée de soude caustique et précipite le sel formé par un excès de soude concentrée. Le nitrophénate ainsi obtenu contient toujours une certaine quantité d'alcali caustique que l'on transforme, par exposition à l'air, en carbonate ; ce dernier peut être ensuite séparé par cristallisation dans l'alcool.

Au courant d'une étude sur les nitrophénols nous avions besoin de ce sel à l'état de pureté ; pour accélérer la transformation de NaOH en Na^2CO^3, nous fîmes passer un courant d'acide carbonique dans un ballon contenant notre sel brut ; au bout de quelques minutes ce dernier changea de couleur. Au commencement d'un rouge écarlate, il se colora en jaune, d'abord seulement à la surface ; en même temps nous observâmes l'odeur caractéristique de l'orthonitrophénol et la partie supérieure du ballon se couvrait d'aiguilles de nitrophénol libre. Nous avions développé l'acide carbonique dans un appareil de Kipp au moyen d'acide chlorhydrique et de marbre ; nous répétâmes l'essai une fois avec de l'acide carbonique préparé avec une solution d'acide oxalique et de carbonate de soude, et une deuxième fois avec de l'acide carbonique dégagé en chauffant du bicarbonate de soude. — Dans tous ces essais nous pûmes faire la même observation : le nitrophénate fut décomposé.

Nous nous proposâmes alors d'étudier la réaction plus exactement et nous étendions nos expériences sur les deux isomères, le méta- et le paranitrophénol.

Nous avons trouvé que les sels des trois mononitrophénols isomères peuvent être décomposés par l'acide carbonique ou, plus exactement, que, contrairement à l'opinion admise jusqu'à présent,

(1) *Lehrbuch der organ. Chemie*, 1896, p. 393.
(2) *Die Praxis des organ. Chemikers*, 1894, p. 231.
(3) *Ann. de Liebig*, t. 102, p. 347.

l'acide carbonique est capable de précipiter les mononitrophénols des solutions aqueuses de leurs sels (1).

Orthonitrophénate de soude et acide carbonique.

Environ $1^{gr},66$ d'orthonitrophénate de soude, purifiés par cristallisation dans l'alcool et dissous dans 100 cc. d'eau, furent exposés à un courant d'acide carbonique. Ce dernier, dégagé en chauffant du bicarbonate de soude pur, passait à travers trois flacons laveurs qui étaient complètement remplis d'une solution de bicarbonate de soude et ensuite à travers un quatrième flacon contenant de l'eau distillée avec un peu de méthylorange; nous avons observé que dans tous les essais, cette solution de méthylorange changeait un peu de couleur; elle ne virait pas complètement en rose, pas même si on continuait pendant des heures à y faire passer l'acide carbonique; mais elle ne restait pas tout à fait jaune, non plus; elle prenait une nuance intermédiaire entre jaune et rose.

Au bout de peu de temps le liquide d'abord orangé se troubla en devenant plus jaune (clair) et des aiguilles jaunes se précipitent; leur quantité augmente lorsqu'on refroidit; on filtre et l'on traite le liquide filtré de nouveau avec l'acide carbonique. On obtient ainsi environ $1^{gr},15$ d'orthonitrophénol chimiquement pur, possédant les propriétés (point de fusion, etc.) indiquées dans la littérature; le rendement calculé est de $1^{gr},43$; la différence d'environ $0^{gr},28$ provient indirectement de la solubilité de l'orthonitrophénol dans l'eau; la réaction continue seulement jusqu'à ce qu'un équilibre chimique peut s'établir définitivement; ceci a lieu quand la quantité présente de dissolvant (eau) suffit à tenir en solution le reste du nitrophénol qui est encore sous forme de nitrophénate. La solution reste jaune.

Paranitrophénate de soude et acide carbonique.

Nous trouvons ici des circonstances un peu plus compliquées que pour l'orthonitrophénate, vu le fait que le paranitrophénol forme avec les bases, non seulement des sels neutres, mais aussi

(1) Nous laissons la question ouverte, si c'est bien l'acide carbonique qui décompose lui-même les nitrophénates, ou si la dissociation hydrolytique (que nous avons trouvée chez les trois nitrophénols) joue le rôle principal, tandis que l'acide carbonique ne fait que d'annuler l'équilibre en enlevant du système la NaOH mise en liberté par l'hydrolyse.

des sels acides (1); nous sommes arrivés à trouver les conditions sous lesquelles :

1° L'action de l'acide carbonique ne va que jusqu'à la formation du sel acide;

2° L'action de l'acide carbonique va jusqu'à la fin, c'est-à-dire jusqu'au déplacement du nitrophénol.

1° *Sel acide.* — Nous avons préparé le sel neutre $C^6H^4 < {ONa \atop AzO^2}, 4aq$ de la même manière que pour l'isomère en ortho avec la seule différence que nous le faisions cristalliser dans l'eau au lieu d'alcool.

Environ 5 gr. dissous dans 150 gr. d'eau furent exposés à température ordinaire à un courant d'acide carbonique; les aiguilles brillantes orangées furent recueillies sur un filtre; le liquide filtré refroidi donna de nouveau une certaine quantité de ces prismes fins. En tout, nous avons obtenu environ $2^{gr},8$ d'une substance identique d'après aspect, réactions, etc., avec le sel $C^6H^4 < {ONa \atop AzO^2}, C^6H^4 < {OH \atop AzO^2}, 2aq$ décrit par Fritzsche et par Salkowski.

2° *Paranitrophénol libre.* — Le sel acide étant relativement peu soluble dans l'eau, il se précipite, si l'on sature d'acide carbonique la solution concentrée du sel neutre. Si l'on veut que l'action du CO^2 aille jusqu'à formation du nitrophénol libre, il est donc nécessaire que le sel acide formé intermédiairement soit tenu en solution.

Environ 3 gr. du sel neutre, dissous dans 150 gr. d'eau, sont soumis à un courant assez vif d'acide carbonique; on refroidit ensuite indirectement avec un mélange de glace et de sel, filtre et presse bien. On obtient ainsi environ $0^{gr},3$ d'une substance colorée très faiblement en jaune clair; le liquide filtré extrait à l'éther en donne environ $0^{gr},9$. Après avoir de nouveau saturé à l'acide carbonique, on obtient encore $0^{gr},3$. En tout nous avons isolé environ $1^{gr},5$ d'aiguilles fines qui, quoique n'étant pas absolument incolores, représentent pourtant du paranitrophénol pur, leur point de fusion étant le même que celui d'un produit que nous avons préparé de la manière ordinaire et cristallisé trois fois dans l'acide chlorhydrique.

Les eaux-mères restaient jaunes, ce qui explique la petite diffé-

(1) FRITZSCHE, *Ann. de Liebig*, t. **110**. p. 155. — SALKOWSKI, *ibid.*, t. **174**, p. 230.

rence entre le rendement calculé 1gr,75 et le rendement obtenu 1gr,5 (1).

Métanitrophénate de soude et acide carbonique.

Quoique de tous les trois mononitrophénols le méta soit l'acide le plus faible, nous l'avons pourtant étudié pour compléter notre série d'essais.

Nous avons préparé le sel de soude en dissolvant du métanitrophénol dans une solution de soude caustique de 2 0/0 et en précipitant le sel brut par la soude concentrée. Ce sel, formant des aiguilles orangées $\left(C^6H^4{<}{}^{ONa}_{AzO^2}, 2aq\right)$, fut alors laissé en couche mince au contact de l'air jusqu'à transformation de la soude caustique (en excès) en carbonate; ensuite nous l'avons cristallisé dans l'alcool absolu et obtenu de cette manière le sel anhydre sous forme de prismes colorés en rouge foncé.

Environ 2 gr. de ce produit furent dissous dans 40 cc. d'eau; la solution orangée soumise à un courant d'acide carbonique à température ordinaire se décolora peu à peu, se troubla et donna d'abord environ 0gr,9 de cristaux jaunes, fleur de soufre, qui possédaient le point de fusion 95°,5 à 96°. Ils représentaient donc du métanitrophénol pur. Les eaux-mères refroidies avec de la glace et saturées de nouveau avec de l'acide carbonique donnent encore environ 0gr,4 de produit pur. Le liquide filtré, qui était alors très clair devait contenir, outre du bicarbonate et l'acide carbonique, du nitrophénol libre, car, en le laissant à température ordinaire pendant quelque temps, il prend de nouveau une couleur plus foncée (réaction réversible) (2). Si on sature de nouveau le liquide avec l'acide carbonique en refroidissant et si on extrait à l'éther la solution redevenue claire, on obtient encore 0gr,3 de métanitrophénol parfaitement pur (rendement calculé, 1gr,73; rendement obtenu, 1gr,60.)

N° 166. — Action de l'aniline sur la dithioacétylacétone; par M. V. VAILLANT.

Lorsqu'on mélange dans un petit ballon de la dithioacétylacétone et de l'aniline dans la proportion de 1 molécule de dithioacétylacé-

(1) La solution doit rester jaunâtre, aussi longtemps qu'elle contient du paranitrophénol; la couleur jaune provient de la dissociation *électrolytique* du paranitrophénol, dissociation que l'acide carbonique ne peut pas annuler complètement.

(2) Nous avons observé le même phénomène chez les autres isomères.

tone pour 2 molécules de l'amine, on constate que ces deux composés ne réagissent pas à la température ordinaire. Si alors on vient à chauffer à la température du bain-marie, on voit la dithioacétylacétone se dissoudre et, au bout de quelques instants, il se sépare de l'eau.

On maintient le mélange pendant 12 heures à la température du bain-marie; le liquide brunit fortement et devient visqueux.

Le produit de la réaction est alors abandonné à lui-même pendant une quinzaine de jours. Au bout de ce temps, on constate que la masse s'est solidifiée et qu'il s'est formé de petits cristaux au sein d'une matière résineuse noire.

Le mélange est repris par l'éther qui dissout les résines en laissant la poudre cristalline inaltérée. Cette dernière est reprise par l'alcool bouillant et purifiée par une nouvelle cristallisation.

On obtient ainsi une poudre cristalline se dissolvant bien dans le chloroforme et l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'éther.

Soumis à l'analyse, ce dérivé a donné : Az 0/0, 6.86.

Le nombre théorique correspondant à la formule $C^{22}H^{24}Az^{2}S^{2}O^{2}$ est 6.79 0/0.

Le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique fournit le nombre 405. Le chiffre théorique correspondant à la formule précédente est 412.

La réaction se passe donc entre deux molécules d'aniline et une molécule de dithioacétylacétone avec perte de 2 molécules d'eau, ainsi que l'exprime l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ >S^2 \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{matrix} + 2(AzH^2\text{-}C^6H^5) = \begin{matrix} AzC^6H^5 \\ \| \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}C\text{-}CH^3 \\ >S^2 \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \| \\ AzC^6H^5 \end{matrix} + 2H^2O.$$

Ici, les atomes d'hydrogène donnant naissance à l'eau formée sont empruntés tous deux à l'amine. Nous n'avons obtenu, en effet, aucun résultat en cherchant à faire réagir la méthylaniline.

Cet anilide de la dithioacétylacétone se présente en petits cristaux jaune pâle fondant à 168°, mais la substance brunit au-dessus de 120° et semble s'altérer.

Si l'on vient à faire passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution chloroformique de cet anilide convenablement refroidi, on voit se former au sein de la masse des paillettes blanches cristallines.

Ce précipité soumis à l'analyse a donné : Cl 0/0, 14.12.

Le chiffre théorique corresp. à la formule $C^{22}H^{24}Az^2S^2O^2.2HCl$ est 14.62 0/0.

Ce dérivé d'addition se sublime facilement. Il est soluble dans l'eau.

On peut l'obtenir aussi par l'action du chlorure de soufre S^2Cl^2 sur l'anilide de l'acétylacétone. Il suffit de mélanger ces deux corps en solution chloroformique en refroidissant convenablement, mais il se forme en même temps des produits visqueux bruns et le rendement est faible.

Action de la benzidine. — La benzidine $AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}AzH^2$ réagit facilement sur la dithioacétylacétone. En mélangeant ces deux composés molécule à molécule et en chauffant quelques heures à la température du bain-marie, il se sépare de l'eau et on obtient un liquide épais. Ce liquide se solidifie au bout de quelques jours; il s'est formé de petits cristaux au sein d'une masse résineuse rouge acajou.

On lave à l'éther, qui dissout ces résines, et les cristaux sont purifiés par cristallisation dans l'alcool.

Ce dérivé sulfuré a donné à l'analyse : Az 0/0, 6.90.

Le chiffre théorique correspondant à la formule $C^{22}H^{22}Az^2S^2O^2$ est 6.82.

Le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique a été trouvé égal à 390, le nombre théorique correspondant à la formule précédente est 410.

Ce composé se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline jaune d'or, insoluble dans l'eau, se dissolvant bien dans l'alcool bouillant et le chloroforme.

Chauffé au-dessus de 150°, il brunit et se décompose.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Lille, laboratoire de M. Buisine.)

N° 167. — Sur un mode général de préparation des éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique; par MM. P. CAZENEUVE et Albert MOREL.

En faisant réagir le chlorocarbonate d'éthyle sur les phénols sodés ou potassés, on a obtenu les éthers carboniques mixtes d'éthyle et des divers phénols. C'est là une méthode qui paraît générale. Fatianow a obtenu ainsi le carbonate d'éthyle et de phé-

nyle (1), Richter le carbonate d'éthyle et de thymyle (2), Bender les carbonates d'éthyle et de naphtyle α et β et les carbonates d'éthyle et de crésyles, ortho, méta et para (3).

Sans doute, en préparant les chlorocarbonates des divers alcools et les faisant réagir sur les divers phénols sodés ou potassés, on obtiendrait les carbonates mixtes prévus par la théorie. Cette généralisation de la méthode n'a pas été faite; mais les résultats sont probables.

Nous sommes parvenus par une voie différente à produire ces carbonates mixtes; ils prennent naissance lorsqu'on chauffe au sein des divers alcools les carbonates neutres phénoliques en présence de certaines bases organiques.

Le carbonate de phényle en particulier $CO<\begin{matrix}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix}$, chauffé avec l'urée au sein des divers alcools homologues de la série grasse donne des carbonates mixtes de phényle et de ces alcools divers. Nous avons pu ainsi obtenir avec de bons rendements les éthers carboniques phényliques mixtes des alcools méthylique, éthylique, propylique, propylique secondaire, isobutylique, isoamylique, et même le carbonate de phényle et d'allyle. Sauf le carbonate de phényl-éthyle les autres éthers sont encore inconnus.

Quelques-uns de ces éthers sont obtenus très purs et donnent de bons chiffres à l'analyse. Quelques autres sont difficiles à purifier : il se forme simultanément des allophanates et des uréthanes de ces alcools que la rectification dans le vide est impuissante à enlever. D'autres bases agissent dans le même sens que l'urée, mais sans donner naissance à ces impuretés gênantes : c'est ainsi que l'aniline, le sulfanilate de soude, la diméthylaniline, la pyridine, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine, la diméthylpipérazine chauffées avec de l'alcool éthylique et du carbonate de phényle, à l'ébullition, ou au-dessous du point d'ébullition de l'alcool, donnent du carbonate d'éthyle phényle. Sans aucun doute bien d'autres bases qui n'ont pas été expérimentées doivent se comporter de même (4). L'intervention des bases est ici manifeste. L'ébullition prolongée du carbonate de phényle au sein des alcools donne, il est vrai, naissance à des traces de carbonate mixte du phénol et

(1) *Jahresb.*, 1864, p. 477.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 27, p. 503-511.

(3) *D. ch. G.*, 1880, p. 696.

(4) Nous rappelons que MM. P. Cazeneuve et Moreau, par action directe des bases primaires et secondaires sur les carbonates phénoliques, ont obtenu des urées ou des uréthanes.

de l'alcool; mais la réaction est beaucoup plus lente, et les rendements sont très faibles. Le rôle de la base dans cette réaction est donc de l'activer.

Nous donnerons plus loin l'interprétation qui nous paraît rationnelle pour expliquer cette action,

Parmi les bases citées plus haut, les unes sont primaires, d'autres secondaires, d'autres tertiaires. En plus des carbonates mixtes, ces bases, suivant leur fonction et surtout suivant leur énergie indépendante d'ailleurs de la fonction, donnent simultanément des produits secondaires variables, et cela dans des conditions de chauffe comparables.

L'aniline par exemple, chauffée 24 heures au sein de l'alcool à 93° dans la proportion de 2 molécules pour 1 de carbonate de phényle, a donné par refroidissement du liquide alcoolique de la diphénylurée. Additionnant d'eau légèrement chlorhydrique, nous avons précipité sous forme d'un liquide huileux le carbonate d'éthyle-phényle. Soumis au froid, ce carbonate a laissé déposer de nouveaux cristaux que l'analyse nous a indiqués comme étant l'uréthane phénylique de l'aniline, corps jusqu'ici inconnu, fondant à 125°, $CO<^{AzH.C^6H^5}_{OC^6H^5}$.

Le sulfanilate de soude ne donne qu'une certaine proportion de carbonate mixte, sans formation d'urée ou d'uréthane.

Les bases secondaires cycliques ou non cycliques aromatiques (tétrahydroquinoléine, monométhylaniline) ne nous ont donné que du carbonate mixte, sans uréthane ni urée symétrique.

Les bases tertiaires (pyridine et quinoléine, diméthylaniline) se comportent de même. Les rendements sont variables suivant l'énergie de la base. La pyridine, en particulier, donne d'excellents résultats.

Ajoutons que suivant la température d'ébullition de l'alcool la prolongation de la chauffe peut déterminer la réaction sur le second groupe éther phénylique et donner du carbonate alcoolique double. C'est ainsi que, au sein de l'alcool amylique, la pyridine chauffée avec le carbonate de phényle donne un mélange de carbonate d'amyle-phényle et de carbonate d'amyle, si on chauffe à 100° pendant 24 heures. En poursuivant on n'obtiendrait que du carbonate d'amyle. De même pour les autres alcools et les autres bases.

La question s'est posée pour nous de rechercher si les carbonates de gaïacol, de thymol, de crésols, etc., donnaient lieu à la même réaction. Des essais nous ont prouvé la plus grande résis-

tance de ces derniers à la décomposition au sein des alcools. Le carbonate de gaïacol par exemple n'est décomposé au sein de l'alcool ni par l'urée, ni par l'aniline, ni par la pyridine malgré une chauffe de 48 heures à l'ébullition de l'alcool.

Une chauffe de 100 heures au sein de l'alcool éthylique avec la quinoléine nous a permis toutefois d'obtenir du carbonate d'éthyle et gaïacol, corps qui n'a pas encore été décrit.

Le carbonate de gaïacol est donc comme le carbonate de thymol beaucoup plus résistant à la saponification que le carbonate de phénol; de même les carbonates des crésols qui sont cependant plus facilement décomposables.

Le carbonate de paracrésol chauffé au sein de l'alcool avec la pyridine donne du carbonate d'éthyle et de paracrésyle.

Pour obtenir les carbonates mixtes de tous les carbonates phénoliques, même les plus difficilement saponifiables, *la diméthylpipérazine*, base très énergique, nous a paru réaliser des avantages appréciables.

Cette base se trouve aujourd'hui dans le commerce. Sous le nom de *lycétol*, elle est livrée à l'état de tartrate comme médicament contre la diathèse urique. On peut l'utiliser libre en solution aqueuse sirupeuse à 50 0/0.

L'un de nous, en collaboration avec M. Moreau, a montré que cette base, bouillie dans l'alcool à 93° avec les carbonates phénoliques, dégage de l'acide carbonique et donne des combinaisons diphénoliques (1). Il se forme ainsi des diphénates, digaïacolates, dinaphtolates de diméthylpipérazine. Mais si l'on chauffe avec ménagement au-dessous du point d'ébullition, en évitant le dégagement d'acide carbonique, on obtient les éthers mixtes. Les carbonates d'éthyle-gaïacolyle, d'éthyle-thymyle ont été produits dans ces conditions.

On peut se demander maintenant comment agissent ces bases organiques dans la production de ces éthers mixtes. Nous rappelons d'abord le caractère acide-alcool de l'acide carbonique et la plus grande facilité de saponification du groupe éther formé avec l'OH acide. C'est ce groupe, sans aucun doute, qui fait l'échange de la copule phénolique avec la copule alcoolique. Une expérience faite dans les mêmes conditions avec la quantité théorique d'éthylate de sodium sur l'oxalate de diphényle pour obtenir l'oxalate d'éthyle-phényle n'a pas donné d'éther mixte en raison de

(1) P. Cazeneuve et Moreau, *Comptes rendus*, 31 mai 1898.

la valeur identique des deux carboxyles de l'acide oxalique. Il s'est formé du phénol et de l'oxalate diéthylique.

Quel rôle intermédiaire remplit la base? On pouvait soupçonner que les bases primaires et secondaires donnaient des uréthanes que les alcools décomposaient ensuite suivant l'équation :

$$CO<^{AzH.C^6H^5}_{OC^6H^5} + C^2H^5OH = CO<^{OC^2H^5}_{OC^6H^5} + AzH^2.C^6H^5.$$

Il n'en est rien. Les uréthanes formées, bouillies pendant longtemps avec les alcools, paraissent d'une grande stabilité et résistent à cette saponification. D'ailleurs la pyridine et la quinoléine ne donnent pas d'uréthanes, ce qui est rationnel, vu que ce sont des bases tertiaires. La formation en leur présence d'éthers mixtes, produits avec des rendements avantageux, réclame donc une tout autre interprétation que l'hypothèse précédemment indiquée.

Nous répétons que l'ébullition du carbonate de phénol au sein des alcools éthylique, propylique, butylique etc., pendant 48 heures c'est-à-dire dans les conditions où nous avons obtenu les carbonates mixtes en présence des bases, n'amène qu'une décomposition insignifiante.

Toutefois à 180° en tube scellé l'alcool éthylique décompose le carbonate de phényle avec dégagement d'acide carbonique et formation de traces de carbonate d'éthyle.

Ajoutons que l'ébullition avec les alcools seuls des carbonates moins facilement décomposables que le carbonate de phényle, c'est-à-dire des carbonates de gaïacol, de thymol, de crésol, ne donne pas lieu à la formation de carbonate mixte même après 4 ou 5 jours.

Il faut chercher l'interprétation dans l'association de l'alcool et des bases.

Suivant toute probabilité, les bases forment des alcoolates au sein des divers alcools. Leur solution alcoolique doit être envisagée comme une solution d'alcoolate. Cet alcoolate fait la double décomposition avec le carbonate phénolique :

$$CO<^{OC^6H^5}_{OC^6H^5} + \underset{\text{Alcoolate de pyridine.}}{C^2H^5OH.C^5H^5Az} = CO<^{OC^2H^5}_{OC^6H^5} + \underset{\text{Phénate de pyridine.}}{C^6H^5OH.C^5H^5Az.}$$

La réaction doit se produire plus facilement avec les alcoolates qu'avec les alcools : la thermochimie des phénates et des alcoolates l'explique très bien. L'existence de ces alcoolates est du reste très admissible : la pyridine mélangée avec l'alcool à 93° donne une

élévation de température appréciable, indiquant indubitablement un phénomène chimique, la production d'une combinaison.

Mais la preuve la meilleure que c'est bien là le mécanisme à invoquer, c'est que les alcoolates de sodium donnent lieu à la même formation de carbonates mixtes, mais avec beaucoup plus de rapidité et à froid.

Seifert (1), il est vrai, en faisant réagir sur 1 molécule de carbonate de phényle dissous dans l'éther 3 molécules d'éthylate de sodium sec, avait obtenu une décomposition complète du carbonate de phényle avec un fort dégagement de chaleur et formation de carbonate double d'éthyle. Mais il ajoute qu'il n'a pas obtenu trace de carbonate mixte de phényle-éthyle, même en mettant une quantité insuffisante d'éthylate dans sa réaction. Nous avons été plus heureux. En ajoutant 1 molécule d'éthylate de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu à 1 molécule de carbonate de phényle dissous dans un mélange d'alcool et d'éther, nous avons tempéré la réaction qui s'est effectuée sans dégagement de chaleur et nous avons obtenu du carbonate mixte de phényle-éthyle avec un rendement de 60 0/0. Nous avons eu des résultats analogues avec le propylate et l'amylate de sodium, et nous avons préparé le carbonate de gaïacol-éthyle avec l'éthylate de soude.

C'est là certainement pour la préparation de ces éthers mixtes une méthode générale dont il sera nécessaire de fixer les conditions réactionnelles pour chaque cas particulier. Des recherches systématiques vont être poursuivies pour étendre la généralité de cette réaction.

Dans un prochain mémoire, nous décrirons une première série de ces éthers, dérivée de la série homologue des alcools.

D'ores et déjà, il nous est permis de conclure que la méthode la plus rapide et la plus féconde pour préparer les éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique consiste *à faire réagir sur les carbonates des divers phénols les alcools sodés ou potassés ou plus favorablement, dans certains cas, des solutions alcooliques de bases organiques.*

N° 168. — Sur la constitution de l'acide isolauronolique; par M. G. BLANC.

J'ai montré directement dans une précédente note [*Bull.* (3), t. 19, p. 533] que la constitution de l'acide isolauronolique devait

(1) SEIFERT, *Journ. f. prakt. Ch.*,

être représentée par le schéma suivant :

```
    CH³  CH³
      \  /
       C
     /   \
CH²       C-CH³
 |        ||
CH²-------C-CO²H
```

La démonstration que j'en ai donnée est absolument rigoureuse, elle se suffit à elle-même et écarte toute espèce d'ambiguïté. Ce travail a pour but de confirmer cette manière de voir en suivant un chemin complètement différent. Voici les faits : l'acide isolauronolique distille sans décomposition aucune à 248-249°, mais si on le chauffe en tubes scellés à 300°, c'est-à-dire une cinquantaine de degrés au-dessus de son point d'ébullition, il se dédouble quantitativement selon l'équation :

$$C^9H^{14}O^2 = CO^2 + C^8H^{14}. \quad (1)$$

Ceci est d'accord avec ce que pensait M. Freundler de la décomposition des acides monobasiques non saturés qui distillent sans altération, et l'a conduit à la préparation aisée du furfurane [*Bull.* (3), t. **17**, p. 613].

On réalise la transformation indiquée par l'équation (1) de la manière suivante : on chauffe dans des tubes scellés de dimensions ordinaires 10 gr. d'acide isolauronolique (il n'est pas prudent d'opérer sur une quantité plus grande) à la température de 300° pendant quatre heures. En ouvrant les tubes on constate une forte pression due à l'acide carbonique. Le contenu, complètement liquide, passe jusqu'à la dernière goutte (il y a une petite trace d'eau vraisemblablement apportée par l'acide) entre 108 et 110°. Une deuxième rectification donne un produit bouillant exactement à 108°,5 à la pression 758 mm. Le rendement est théorique et, comme la préparation de l'acide isolauronolique est chose aisée, on peut avoir de ce carbure C^8H^{14} autant que l'on en veut.

Analyse. — Matière, 0gr,1672; acide carbonique, 0gr,5317; eau, 0gr,194 — soit en centièmes, calculé pour C^8H^{14} : C, 87.27; H, 12.72 — trouvé : C, 86,83 ; H, 12.89 (Densité à 15° = 0,7946).

Ce carbure C^8H^{14} est identique avec celui que M. Damsky (1) a obtenu en chauffant l'acide sulfocamphylique avec du chlorhydrate d'ammoniaque et que MM. Kœnigs et Meyer (2) ont également ob-

(1) Damsky, *D. ch. G.*, t. **20**. p. 2959.
(2) Kœnigs et Meyer, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 3740.

tenu en chauffant le même acide avec de l'acide phosphorique et de la baryte en tubes scellés à 190°. La théorie montre, bien mieux que l'identification de propriétés fort peu caractéristiques (sauf le point d'ébullition et la densité), qu'il doit bien en être ainsi ; elle montre également que ce carbure doit être identique au carbure C^8H^{14} que Moitessier (1) a obtenu par la distillation sèche du camphorate de cuivre et qui bout à 104-107°. Quant au carbure de Wreden (2), obtenu par l'action de l'acide iodhydrique en tubes scellés à 200° sur l'acide camphorique, bien que devant posséder théoriquement la même constitution, je fais toutes réserves à son sujet, car, non seulement on l'obtient mélangé du carbure C^8H^{16}, mais aussi des produits de transposition moléculaire que donne infailliblement l'acide iodhydrique dans ces conditions, et qui sont vraisemblablement formés par du tétra- et de l'hexahydrométaxylène. A l'appui de cette manière de voir, je dirai que le carbure de Wreden traité par le mélange sulfonitrique fournit du trinitrométaxylène, réaction que ne donnent pas les carbures précédemment cités.

Pour ce qui est des hydrocarbures C^8H^{14}, obtenus, soit à partir de l'acide camphanique, soit de l'acide lauronolique, soit de l'acide α-camphoramique et bouillant vers 120°, ils sont tous identiques entre eux et différents du carbure bouillant à 108°,5 (3). Cette conclusion sera justifiée par la suite.

Le carbure C^8H^{14} bouillant à 108°,5, et obtenu comme je viens de l'indiquer, est un liquide mobile, incolore, d'une odeur faible de camphre et d'essence de térébenthine; il s'oxyde lentement à l'air en devenant résineux; aussi doit-on le conserver en tubes scellés. M. Damsky (*loc. cit.*) qui a fait une étude à peu près complète de ce carbure (le plus important, qui est la recherche de la constitution, a été laissé de côté) en a décrit le dibromure, le chlorhydrate et le bromhydrate. L'oxydation par le permanganate et le mélange chromique, de même que la réaction de Gattermann (action du chlorure d'amido-carbonyle $CO<^{AzH^2}_{Cl}$ en présence du chlorure d'aluminium) ne lui ont rien donné. J'ai obtenu aisément le dibromure et le chlorhydrate de mon carbure et je les ai bien trouvés identiques avec les corps obtenus par M. Damsky. Ce sont des

(1) MOITESSIER, *Jahresb.*, 1866.

(2) WREDEN, *Lieb. Ann.*, t. 187, p. 171.

(3) REYHER, *Inaug. Diss.*, Leipzig, 1891, p. 51. — ASCHAN, *Lieb. Ann.*, t. 290. p. 185. — NOYES, *Am. chem. Journ.*, t. 17, p. 432. — WALKER. *Chem. Soc.*, juin 1896.

masses blanches d'apparence camphrée qui s'altèrent très rapidement en se résinifiant. Quant à la réaction de Gattermann, il est possible qu'elle ne s'effectue pas, mais ce qui est certain, c'est que le carbure réagit avec le chlorure d'aluminium et les chlorures d'acides, absolument comme un hydrocarbure benzénique. Ainsi avec le chlorure d'acétyle, on obtient la cétone $C^8H^{13}COCH^3$ qui se trouve être identique avec le produit de l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'isolauronolyle. Je ne me suis pas attardé davantage à préparer des dérivés du carbure C^8H^{14}. Ces dérivés ne me paraissent pas pour le moment avoir un intérêt bien notoire. La seule chose intéressante est de déterminer sa constitution. J'y suis parvenu en étudiant ses produits d'oxydation par le permanganate. A une suspension de 20 gr. de ce carbure dans 500 cc. d'eau, on ajoute en agitant fortement une solution de permanganate à 4 0/0. La décoloration du permanganate, rapide d'abord, devient très lente et il faut poursuivre la réaction en chauffant vers 60-65°; quand on a ajouté 1250 à 1300 cc. de solution de permanganate, la réaction paraît terminée, ce que l'on reconnait à la disparition de l'odeur du carbure.

On enlève l'excès du permanganate en ajoutant une petite quantité de bisulfite de sodium, on filtre et l'on presse les oxydes de manganèse.

La solution évaporée à 200 cc. environ est additionnée d'acide sulfurique étendu en léger excès et épuisée 10 fois à l'éther. L'extrait éthéré constitue un sirop épais donnant avec l'iode et la soude la réaction caractéristique des acides cétoniques renfermant le groupe $-CO.CH^3$. Ce sirop acide est distillé dans le vide et passe en majeure partie à 175-190° (H=25-28 mm.). La partie distillée cristallise presque entièrement du jour au lendemain. Les cristaux obtenus, convenablement purifiés, fondent à 49°. Ils sont très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, un peu solubles dans l'éther de pétrole. Ils répondent à la formule $C^8H^{14}O^3$.

Analyse. — Matière, 0gr,1949; acide carbonique, 0gr,432; eau, 0gr,159 — soit en centièmes, trouvé : C, 60.64; H, 9.06 — calculé pour $C^8H^{14}O^3$; C, 60.75; H, 8.86.

J'ai aisément identifié cet acide $C^8H^{14}O^3$ avec l'acide diméthylhexanonoïque :

```
CH³  CH³
  \  /
   C
  / \
CH²   CO-CH³
 |
CH²———CO²H
```

que j'ai obtenu par l'oxydation chromique de l'acide isolauronolique [*Bull.* (3), t. **19**, p. 533] et que M. Tiemann a trouvé en oxydant l'acide β-dioxydihydrocampholénique, l'isophorone du camphre et l'acide campholénoxydique (*D. ch. G.*, t. **30**, p. **242** et p. 404).

Pour cela, je l'ai oxydé par le brome et la soude d'après le procédé que j'ai indiqué (*loc. cit.*) et j'ai obtenu l'acide αα-diméthylglutarique

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CO^2H \\ | \\ CH^2 \text{---} CO^2H \end{array}$$

fusible à 83°,5 que j'ai transformé en acide anilide fusible à 148° et en phénylimide fondant à 121°.

La formation de cet acide diméthylhexanonoïque dans l'oxydation du carbure C^8H^{14} nous montre que celui-ci doit avoir *la seule constitution :*

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup_{5}^{\;1} {}_{2}\diagdown C\text{-}CH^3 \\ |_{4} \qquad {}_{3}\| \\ CH^2 \text{---} CH \end{array}$$

et pas d'autre. Aucune ambiguité ici n'est possible.

Application à la constitution de l'acide isolauronolique. — Connaissant la constitution du carbure C^8H^{14} et sachant qu'il dérive de l'acide isolauronolique par perte de CO^2, on peut aisément trouver la place du groupe carboxylique qui existait primitivement dans ce dernier. D'abord on voit que le carboxyle ne pouvait être lié qu'aux carbones 3, 4 ou 5.

Si l'on s'appuie sur le fait que l'acide isolauronolique est inactif, on s'aperçoit de suite que le groupe CO^2H devait être lié au carbone 3. Afin de ne pas répéter ce que j'ai déjà annoncé dans une autre communication et de donner une démonstration entièrement neuve de ce que je veux prouver, j'ai opéré d'une façon entièrement différente.

Ce carbure C^8H^{14} réagit à la façon des carbures benzéniques en se prêtant assez aisément à la réaction au chlorure d'aluminium. Ce fait est déjà intéressant par lui-même car il constitue une extension de la réaction de MM. Friedel et Crafts aux carbures cycliques

ne renfermant pas de noyau aromatique. Je ne pense pas qu'on ait déjà signalé une semblable particularité.

On place dans une fiole 15 gr. de chlorure d'aluminium en petits fragments et non en poudre, on verse par dessus 50 gr. de sulfure de carbone sec et 11 gr. du carbure C^8H^{14}. On ajoute alors goutte à goutte du chlorure d'acétyle (8 à 10 gr.) la réaction est immédiate. Quand elle est achevée, on décompose par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique la combinaison organo-aluminique, la solution sulfocarbonique est séchée, le sulfure de carbone évaporé et l'extrait distillé.

On obtient environ 5 gr. de liquide bouillant entre 200 et 210° ; une seconde rectification fournit environ 3 gr. passant aux environs de 203-204° à la pression ordinaire. Comme on le voit, le rendement n'est pas bon et c'est très compréhensible car l'acide chlorhydrique formé dans la réaction se combine au fur et à mesure de sa formation à la quantité correspondante de carbure et l'immobilise.

Le produit bouillant à 203-204° est identique à la cétone que j'ai obtenue en traitant le chlorure d'isolauronolyle par le zinc-méthyle (1); l'identification a été complétée par l'obtention de la semicarbazone caractéristique fondant à 230-232°.

A ce sujet, je signale une légère erreur qui s'est glissée dans mon précédent travail où cette semicarbazone avait été décrite comme fondant à 49°.

Comme il est certain que la substitution du groupe $-CO.CH^3$ a porté sur le carbone (3) et non sur les deux autres 4 et 5 qui sont liés à H^2, on en conclut que la cétone $C^8H^{13}CO.CH^3$, formée dans la réaction au chlorure d'aluminium, a la constitution :

```
      CH³  CH³
        \  /
         C
       / 1 \
CH² 5       2 C-CH³
    |       ‖
CH² 4 ----- 3 C-COCH³
```

Comme elle est identique avec celle que l'on obtient par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'isolauronolyle, il est de toute nécessité que le groupe CO soit le résidu du carboxyle de l'acide isolauronolique. Le carboxyle de celui-ci est donc lié au carbone (3).

(1) *Comptes rendus*, t. **124**, p. 624; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 780.

L'acide isolauronolique a donc pour constitution :

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ | \qquad \| \\ CH^2 \text{———} C\text{-}CO^2H \end{array}$$

En présence de ces faits, de ceux qui ont été signalés par M. Bouveault [*Bull.* (3), t. **17**, p. 990] et par moi [*Bull.* (3), t. **19**, p. 277 et 533] et qui constituent autant de critériums, je déclare que je considère la question comme vidée au point de vue analytique et que je n'en reparlerai plus.

Toutes les constitutions que l'on pourra déterminer dans le groupe de l'acide isolauronolique ne seront qu'une vérification de ce que j'ai annoncé et n'auront par là même qu'une valeur des plus restreintes.

Maintenant que l'on connaît la constitution directement établie du carbure C^8H^{14}, on peut aisément se rendre compte de son obtention dans la décomposition de l'acide sulfocamphylique qui a conservé, de l'acide camphorique, le même carboxyle que l'acide isolauronolique. On aura :

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH \diagup \quad \diagdown C < {CH^3 \atop SO^3H} \\ | \quad \diagdown \quad | \\ CH^2 \text{———} C\text{-}CO^2H \end{array} = CO^2 + SO^3 + \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ | \qquad \| \\ CH^2 \text{———} CH \end{array}$$

Il en sera de même de la décomposition de l'acide camphorique, ou de ses dérivés qui ont conservé ses deux carboxyles. Le carboxyle fort donne de l'acide carbonique libre. Quant au carboxyle faible, on sait [voir les exemples donnés *Bull.* (3), t. **19**, p. 357] qu'il a la plus grande tendance à fournir de l'oxyde de carbone et de l'eau qui se forme au moyen de l'oxhydrile du carboxyle et d'un atome d'hydrogène voisin; celui-ci doit nécessairement être l'hydrogène qui est lié au carbone portant le carboxyle fort; on aura donc :

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C < {CH^3 \atop CO^2H} \\ | \qquad | \\ CH^2 \text{———} CH\text{-}CO^2H \end{array} = CO^2 + CO + H^2O + \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ | \qquad \| \\ CH^2 \text{———} CH \end{array}$$

On voit que l'obtention d'un dérivé hydrogéné du métaxylène par transposition moléculaire s'explique très aisément :

CH^3 — C — CH^2, CH^3, CH^2, C-CH^3, CH $= H^4 +$ CH^3 — C — CH, CH, CH, C-CH^3, CH

La constitution du carbure C^8H^{14}, obtenu à partir de l'acide camphanique ou de l'acide lauronolique, est toute différente ; on aura par exemple :

CH^3 CH^3 — C — CH^2, $C<^{CH^3}_{CO^2H}$, CH=CH $= CO^2 +$ CH^3 CH^3 — C — CH^2, CH-CH^3, CH=CH

Il serait intéressant de vérifier directement cette manière de voir.

Quant aux carbures en C^9 et en C^{10} que l'on a cru obtenir en partant de l'acide camphorique, il est aisé de voir qu'ils n'existent que dans l'imagination de leurs auteurs.

En résumé, il ne doit exister que deux carbures C^8H^{14} susceptibles d'être obtenus en prenant l'acide camphorique comme point de départ :

L'un, inactif, bouillant à 108°,5, et dont j'ai déterminé la constitution directement ;

L'autre, actif, bouillant vers 120° (les auteurs sont à peu près d'accord sur ce point).

La constitution de celui-ci n'a pas été encore déterminée directement ; mais il n'y en a qu'une seule compatible avec la formule de l'acide camphorique proposée par M. Bouveault (1) et que j'ai établie par un tout autre mode de raisonnement (2), c'est la suivante :

CH^3 CH^3 — C — CH^2, CH-CH^3, CH=CH

J'aurai peut-être un jour l'occasion d'éclaircir ce point.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 990.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **19**, p. 553.

N° 169. — Sur les dérivés bromés de la morphine; par M. H. CAUSSE.

Si on applique à la morphine les procédés de bromuration généralement employés, on n'obtient que des dérivés de couleur jaune plus ou moins foncée, amorphes, mal définis, représentant des produits d'addition de la morphine tétrabromée avec une ou deux molécules de brome. Ils cèdent l'élément halogène à divers réactifs et en particulier à l'hyposulfite de soude pour se transformer en un composé cristallisé ayant la même composition que le bromhydrate de morphine tétrabromée, mais des propriétés différentes; pour cette raison nous l'avons appelé bromhydrate de tétrabromomorphine β. Lorsque la bromuration a lieu en présence de l'acide bromhydrique concentré et dans les conditions que nous définissons plus loin, il se forme deux dérivés bromés incolores cristallisés; l'un d'eux répond à la même formule que le précédent, pour le distinguer nous l'avons désigné sous le nom de tétrabromomorphine α.

Bromhydrate de tétrabromomorphine α $C^{17}H^{15}Br^4AzO^3.HBr$.

On introduit dans un ballon 200 gr. d'acide bromhydrique de D = 1,5 et 10 gr. de morphine, on chauffe au bain-marie bouillant, l'alcaloïde se dissout lentement, en presque totalité, le faible résidu disparaît lors de l'addition du brome, puis on verse par petites portions la solution suivante : HBr, 80 gr.; Br, 20 gr.; chaque addition détermine la formation d'une coloration jaune suivie d'un précipité de même couleur, l'un et l'autre disparaissent rapidement au début, mais à mesure que la proportion augmente, la solubilité du précipité diminue et finalement devient très pénible. Ce moment coïncide avec l'introduction des deux tiers de la solution bromée et marque la fin de la réaction; on décante, par le refroidissement se dépose une volumineuse cristallisation. Le magma cristallin est essoré, étalé sur une plaque poreuse et abandonné dans la cloche à potasse jusqu'à ce qu'il soit devenu friable, ensuite desséché à une douce chaleur. Lorsqu'il n'émet plus de vapeurs, on le traite par l'alcool méthylique anhydre bouillant, il se dissout d'abord totalement et bientôt se déposent des cristaux incolores qui sont séparés, lavés et séchés.

Ainsi obtenus ces cristaux fondent à 218° et donnent à l'analyse : C, 29.1 et 29.0; Az, 1.80; Br, 58.4 et 58.2 — calculé : C, 29.9; Az, 2.00; Br, 58.6.

La détermination cryoscopique faite comparativement avec la morphine conduit au nombre 678, la théorie indique 682.

Propriétés. — Le bromhydrate de tétrabromomorphine est insoluble dans l'eau froide, l'alcool méthylique, le chloroforme, assez soluble dans l'eau bouillante et l'alcool ordinaire; les solutions dévient à gauche le plan de polarisation; l'alcoolate de sodium, l'oxyde d'argent lui enlèvent une partie du brome et laissent une substance en aiguilles jaunes ayant les propriétés des quinones. Mis en suspension dans l'eau chaude et versé lentement dans 20 fois son poids de lessive de soude bouillante, il noircit, donne un gaz alcalin à odeur de méthylamine, la masse reprise par l'eau puis acidulée ne cède à l'éther que du phénol caractérisé par sa transformation en tribromophénol.

Bromhydrate de tétrabromorphine β.

Tous les produits d'addition obtenus par l'action du brome sur une solution chloroformique, éthérée ou aqueuse, mis en digestion avec une solution étendue d'hyposulfite de soude, se transforment en dérivé β. On le prépare facilement en versant avec précaution de l'eau oxygénée ou du permanganate de potassium dans l'eau-mère qui a abandonné l'isomère α. Il se dépose un précipité jaune volumineux qui se résout en quelques jours en petits cristaux.

Ceux-ci séparés, lavés et séchés, donnent à l'analyse : C, 28.9; Br. 59.1 — calculé : C, 29.9; Br, 58.6.

Propriétés. — L'isomère β est en cristaux jaunes infusibles insolubles dans l'eau froide, solubles en toute proportion dans l'alcool méthylique, éthylique et l'acétone.

L'oxyde d'argent lui enlève la totalité du brome et l'on obtient une substance brune amorphe. Traité par la lessive de soude comme l'isomère α, il est entièrement détruit et laisse des traces de phénol.

Tétrabromomorphine $C^{17}H^{15}Br^4AzO^3, 2H^2O$.

On l'obtient en précipitant la solution aqueuse du bromhydrate α par le carbonate sodique et purifiant le produit par cristallisation dans l'alcool.

La tétrabromomorphine est très difficile à obtenir incolore, le plus souvent elle se dépose colorée en bleu ou en violet, quelles que soient les précautions prises; elle est infusible et susceptible de fonctionner comme base ou acide, ce dernier caractère est très

certainement dû à la présence des 4 atomes de brome : C, 31.1; Br, 50.4 — calculé : C, 32.0; Br. 50.0.

Sulfate de tétrabromomorphine $(C^{17}H^{15}Br^{4}AzO^{3})^{2},SO^{4}H^{2},H^{2}O$.

On le prépare en versant de l'acide sulfurique étendu dans une solution de bromhydrate α, faite à chaud et refroidie. Cristaux microscopiques incolores, infusibles, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther donnant à l'analyse : $SO^{4}H^{2}$, 12.0; Br, 40.5 — calculé : $SO^{4}H^{2}$, 12.2; Br, 40.00.

Oxalate de tétrabromomorphine.

S'obtient par l'action d'une solution d'oxalate acide potassium sur le bromhydrate α, cristaux incolores insolubles dans l'eau et l'alcool.

Combinaison barytique $C^{17}H^{15}Br^{4}AzO^{3}\frac{BaO}{2}, H^{2}O$.

Se forme lorsqu'on verse de l'eau de baryte ou du chlorure de baryum ammoniacal dans la solution aqueuse du dérivé α.

Petits cristaux incolores, s'altérant légèrement par la dessiccation insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et surtout l'acétone. Desséchés à + 100°, ils ont donné à l'analyse : C, 28.6; Br, 45.2; Ba, 9,9 — calculé : C, 29.4; Br, 46.1; Ba, 9.74.

Bromhydrate de tribromomorphine $C^{17}H^{16}Br^{3}AzO^{3}.HBr$.

Se trouve en solution dans l'alcool méthylique qui a abandonné le bromhydrate α, on évapore, il reste une masse poisseuse verte qui est desséchée, reprise par l'alcool anhydre et précipitée par l'éther. Cristaux difficiles à obtenir incolores, fusibles à 178°, donnant à l'analyse : C, 33.0; Br, 52.3 — Calculé : C, 33.8; Br, 53.0.

Par l'action de l'eau de baryte sur la solution aqueuse on n'obtient pas de combinaison barytique définie, mais une poudre verte amorphe, à teneur variable en baryum.

Conclusions. — La substitution bromée de la morphine en tant que composé défini semble limité au 4e degré; ce résultat concorde avec les essais d'oxydation que nous publierons ultérieurement. Lorsque la bromuration a lieu en présence de HBr concentré, l'action du brome est régulière et aboutit à des composés cristallisés, enfin la tétrabromomorphine fonctionne nettement comme base ou acide; cette dernière propriété ne se retrouve pas avec la tribromomorphine.

N° 170. — Recherche et séparation des terres, de la magnésie et de l'oxyde de manganèse, en présence des acides formant avec ces bases des sels insolubles; par M. A. VILLIERS.

Dans la recherche qualitative des bases, le précipité obtenu en versant un excès d'ammoniaque dans la liqueur provenant du traitement précédent par l'hydrogène sulfuré, après peroxydation du fer et en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, peut avoir, comme on le sait, une composition plus ou moins complexe. En l'absence des acides qui forment des sels insolubles avec des bases telles que la chaux, il ne peut contenir d'autres métaux que le fer, le chrome et l'aluminium. Dans le cas contraire, il peut renfermer, en outre, une partie ou la totalité de la chaux, de la baryte, de la strontiane, du manganèse et de la magnésie (1).

Aussi, dans tous les traités d'analyse, est-on obligé d'indiquer deux marches à suivre pour l'étude du précipité ammoniacal, suivant que l'on peut se trouver dans l'un ou l'autre de ces deux cas. Outre cet inconvénient, la recherche des huit métaux qui peuvent entrer dans la composition de ce précipité est toujours longue et délicate. De plus, on a à rechercher et à séparer deux fois, dans le précipité ammoniacal et dans la liqueur filtrée, la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie et le manganèse.

Il est facile d'éviter ces inconvénients et d'obtenir, quelle que soit la solution primitive, un précipité ne contenant que les trois sesquioxydes.

Voyons d'abord quels sont les acides dont la présence peut entraîner la précipitation par l'ammoniaque des bases autres que les trois sesquioxydes.

Nous éliminerons l'acide silicique, qu'il est facile de séparer au début, par une évaporation à sec, après addition d'acide chlorhydrique.

De même, la liqueur, après le traitement par l'hydrogène sulfuré, doit être débarrassée des acides organiques carbonisables, tels que les acides tartrique et citrique, dont la présence empêcherait la précipitation des sesquioxydes.

Il est inutile de chercher à séparer l'acide borique. Les borates

(1) Quant au zinc, au cobalt, au nickel, c'est à tort qu'on les fait figurer dans certains tableaux d'analyse; ils ne forment pas de précipités permanents, insolubles dans un excès d'ammoniaque, même en présence des acides à sels insolubles; à une condition toutefois, c'est que l'on ait ajouté une quantité suffisante d'ammoniaque et de sel ammoniacal.

sont trop solubles, en présence des sels ammoniacaux, pour qu'on ait à les rechercher dans les précipités lavés.

Il reste donc l'acide oxalique et l'acide phosphorique. Nous verrons plus loin comment on peut facilement détruire le premier et séparer le second.

C'est en liqueur acétique et à l'état de phosphate ferrique que nous effectuons cette séparation. Ce procédé bien connu d'élimination de l'acide phosphorique ne paraît jusqu'ici avoir donné des résultats d'une précision indiscutable que pour la séparation de cet acide et des alcalis. Il peut cependant être étendu à la séparation qualitative et quantitative de l'acide phosphorique et de la chaux, de la baryte, de la strontiane, de la magnésie et du manganèse, et cette séparation est aussi complète que dans le cas des alcalis, si l'on se place dans des conditions convenables.

Bien que les phosphates terreux et le phosphate de manganèse soient solubles dans l'acide acétique, il ne suffit pas que la liqueur acétique renferme ou qu'on y ajoute une quantité de sel ferrique théoriquement suffisante pour la précipitation de l'acide phosphorique. On constate, en effet, que, même avec des liqueurs renfermant un excès notable de fer, le précipité obtenu par l'ébullition après la décomposition de l'acétate de fer, séparé par filtration de la liqueur débarrassée d'acide phosphorique, après un lavage complet, peut contenir une grande proportion des métaux terreux et du manganèse. Cet entraînement est dû probablement à la formation de sels doubles insolubles dans l'acide acétique.

De même si, dans une liqueur acide contenant un sel ferrique et un métal tel que la chaux, en présence de l'acide phosphorique, on verse un excès d'ammoniaque, le précipité ainsi obtenu, traité par l'acide acétique, ne cède pas ou ne cède qu'en partie la chaux qu'il renferme, et cela même quand le fer est en excès par rapport à l'acide phosphorique.

De même encore, le phosphate de fer récemment formé, versé dans une solution de chlorures des métaux terreux, retient une grande quantité de ces derniers, lorsqu'on alcalinise la liqueur par l'ammoniaque.

L'acide phosphorique ne peut être séparé complètement à l'état de phosphate ferrique des terres et du manganèse, en liqueur acétique, que si l'on se trouve en présence d'un très grand excès de fer par rapport à l'acide phosphorique. Nous verrons ci-dessous comment on peut s'assurer si cet excès est suffisant.

Nous résumerons ici la marche à suivre pour la séparation des trois sesquioxydes des métaux suivants :

N° 171. — Recherche du Fe.Cr.Al-Ca.Ba.St.Mg.Mn en présence des acides formant des sels insolubles avec ces métaux.

On détruira, s'il y a lieu, les matières organiques par la calcination. On élimine la silice par une évaporation à sec, en présence de l'acide chlorhydrique.

— On recherche l'*acide phosphorique*, par le molybdate d'ammoniaque, sur une petite partie.

— On recherche l'*acide oxalique :*

1° En présence de l'acide phosphorique : si un essai sur une petite partie indique la présence du *manganèse*, la présence de l'acide oxalique sera manifestée par un dégagement de CO^2, troublant l'eau de baryte, au moment où l'on peroxyde par l'acide azotique la liqueur provenant du traitement par l'hydrogène sulfuré, additionnée de HCl. S'il n'y a pas de manganèse, ajouter quelques gouttes de chlorure ou de nitrate de ce métal à une portion de la liqueur et faire le même essai.

2° En l'absence de l'acide phosphorique : rechercher l'acide oxalique par un *sel de chaux* et l'*acétate de soude.*

Si l'on a constaté la présence de l'acide oxalique, le détruire dans la totalité de la liqueur, soit par la calcination (1), soit par l'action des acides chlorhydrique et azotique et d'un sel de manganèse, prolongée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de CO^2 (2). Si la liqueur ne contient pas de sel de manganèse, et qu'on ait dû l'ajouter, on tiendra compte de cette addition dans les résultats ultérieurs.

— En l'absence de l'acide phosphorique, la recherche des bases se continue comme à l'ordinaire, et l'on précipite les sesquioxydes par l'ammoniaque.

— En présence de l'acide phosphorique, on élimine ce dernier, après suroxydation du fer, à l'état de phosphate ferrique, en même temps qu'on sépare les trois sesquioxydes. On neutralise partiellement, en ajoutant goutte à goutte de l'*ammoniaque* jusqu'à commencement de précipitation; on redissout le précipité dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique, puis on ajoute une *petite quantité* d'un *acétate alcalin.*

Si le fer est en grand excès, cette addition ne détermine pas de précipitation à froid, à cause de la solubilité du phosphate ferrique

(1) L'*acide oxalique* ne peut exister que si l'on n'a pas eu à détruire les matières organiques carbonisables.

(2) Voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 675.

dans les sels ferriques. S'il se forme, au contraire, un précipité, on ajoute une petite quantité de *perchlorure de fer* (on a recherché le fer dans un essai préalable), et l'on attend quelques instants pour voir si la liqueur redevient limpide. On ajoute, au besoin, de nouvelles quantités de perchlorure de fer, pour obtenir une dissolution complète, et l'on vérifie si l'addition d'une goutte d'un acétate alcalin ne produit plus de précipité; auquel cas, on ajouterait de nouveau de l'acétate et du perchlorure de fer.

Il ne reste plus qu'à diluer avec de l'eau, si la coloration est intense, et faire bouillir pendant quelques instants. Si la liqueur restait colorée, on ajouterait peu à peu de l'acétate, de manière à l'obtenir incolore. On filtre en maintenant à l'ébullition. (Si cette dernière opération demande un certain temps, des traces de fer peuvent se redissoudre, grâce à l'acide carbonique de l'air : on les éliminera en faisant bouillir la liqueur filtrée et la passant sur un second filtre).

On chauffe de nouveau cette liqueur avec un léger excès d'*ammoniaque;* s'il se forme un nouveau précipité de sesquioxydes, on le recueille *sur un nouveau filtre*, puis on le réunit au précédent. — Dans le précipité, on recherche les sesquioxydes, et dans la liqueur concentrée par évaporation, les bases suivantes, y compris les terres et le manganèse (1), comme à l'ordinaire.

N° 172. — Note sur le dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné; par MM. Félix MARBOUTIN et Marcel MOLINIÉ.

Nous avons indiqué précédemment (2) une méthode de dosage basée sur la précipitation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum, le baryum restant en solution étant lui-même précipité par un excès de chromate de potassium dont la portion non utilisée était titrée par l'acide arsénieux et l'iode; la différence des résultats obtenus en opérant sur l'échantillon à analyser et sur de l'eau distillée donnant la teneur en SO^3.

(1) On peut remarquer que la séparation du manganèse d'avec les sesquioxydes, se faisant ici en solution acide, est bien plus nette que lorsque l'on précipite ces derniers par l'ammoniaque; car, dans ce dernier cas, il est presque impossible d'éviter, pendant la filtration et le lavage, l'action de l'air sur la liqueur, avec précipitation d'une petite partie d'oxyde salin de manganèse, lequel se trouve ainsi mélangé au précipité.

(2) F. MARBOUTIN, *Moniteur de Quesneville*, septembre 1897. — F. MARBOUTIN et M. MOLINIÉ, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 953; 1897.

L'emploi des *liqueurs repères* évite diverses causes d'erreur, simplifie la fabrication des liqueurs dont une seule (l'iode) est titrée et permet d'opérer avec des produits plus ou moins purs.

Divers auteurs (1) et tout dernièrement M. Telle (2) et M. Robin (3) conseillent d'employer des solutions de chromate de potassium et de chlorure de baryum équivalentes. Cet usage séduisant à première vue, puisque le chrome restant doit être mathématiquement équivalent à l'acide sulfurique précipité, ne nous paraît pas devoir comporter la précision que le chimiste demande aujourd'hui à ses analyses.

Sans insister sur l'incertitude des poids atomiques du baryum et du chrome, la solubilité du chromate de baryum formé peut causer, seule, des erreurs souvent considérables.

En employant comme poids atomiques (baryum, 137,2; chrome, 52,4), nous avons constaté : qu'en précipitant volumes égaux de liqueurs dites *équivalentes*, en solution *neutre,* le liquide clair décanté contient *toujours du baryum et du chrome.*

La quantité de chrome a été trouvée équivalente à $1^{mgr},5$ d'anhydride sulfurique pour 50 cc. de liqueurs décinormales; ce nombre, qui peut paraître insignifiant, prend une grande importance si on le compare à la quantité d'anhydride sulfurique contenu dans la prise d'essais (10 à 15 milligr. au maximum). On peut donc faire une erreur de 10 0/0 par excès dans un dosage par lecture directe.

L'emploi d'une liqueur repère permet de tenir compte de cette cause d'erreur, la quantité de chromate de baryum entrant en solution n'influençant en rien les résultats donnés par la différence des deux lectures.

(Travail fait au service chimique de l'Observatoire de Montsouris.)

N° 173. — Note complémentaire sur le dosage de l'acide sulfurique combiné; par MM. Félix MARBOUTIN et Marcel MOLINIÉ.

La précédente méthode de dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné est applicable aux eaux ne contenant que peu de matières organiques (sources, rivières, puits).

(1) H. Pellet, *Bull. Soc. chim.*, 1876, t. **2**, p. 251. — F. Mohr et Classen, *Traité d'analyse par liqueurs titrées*. — Windisch, *Moniteur de Quesneville*, 1895, p. 301.

(2) F. Telle, *Journ. de Ph. et de Ch.*, février 1898.

(3) L. Robin, *Journ. de Ph. et de Ch.*, mars 1898.

Cette méthode peut facilement être étendue aux eaux d'égouts, aux eaux résiduaires, vidanges, etc., après un traitement préalable destiné à détruire les matières organiques que ces eaux contiennent.

Cette destruction s'opère de préférence au moyen de l'acide azotique fumant chargé de vapeurs nitreuses. Notre mode opératoire consiste à évaporer lentement au bain de sable 200 cc. de l'eau à analyser avec 20 gouttes d'acide azotique. Le résidu froid traité par l'acide fumant est évaporé à sec. L'acide en excès chassé en présence d'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau et le liquide clair est soumis au mode opératoire précédemment décrit (1).

Nous avons obtenu ainsi :

Origines.	Matières organiques (1).	Dosage en poids.			Dosage en volumes.					
		Prise d'essais.	Poids de SO^4Ba.	SO^3 en mgr. par litre.	Prise d'essais.	Repère.	Lecture.	Différence.	Titre de l'iode en SO^3.	SO^3 par litre.
	mgr	cc	mgr	mgr	cc	cc	cc	cc	mgr	mgr
Bièvre (r. Geoffroy-St-Hilaire).	39,0	200	193,3	331,6	50	24,85	14,20	10,65	1,5537	331,0
Collecteur d'Asnières........	39,1	200	51,8	88,9	50	22,65	19,85	2,80	1,6012	89,7

(1) La matière organique est exprimée par le poids d'oxygène en milligrammes fourni par le permanganate de potasse alcalin pour oxyder un litre d'eau.

L'écart entre les résultats obtenus est de l'ordre de nos erreurs d'analyses (limite d'erreur, 1 milligr. par litre).

Nous avons essayé d'utiliser les élégantes réactions signalées par MM. Villiers (2) et Lindet (3) pour la destruction des matières organiques, c'est à dire l'emploi de l'acide azotique en présence d'un sel de manganèse ou d'un sel de vanadium. Les dosages effectués ont été très satisfaisants. La destruction des matières organiques est alors *plus rapide* qu'avec l'acide azotique seul, les liqueurs ainsi préparées sont très aptes aux dosages en poids.

(1) F. MARBOUTIN et M. MOLINIÉ, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 953, 1897.

(2) VILLIERS, *Comptes rendus*, t. 124, p. 1457; 1897.

(3) LINDET, *Comptes rendus*, t. 125, p. 216; 1897.

ORIGINES.	SO^3 PAR LITRE après le traitement par l'acide azotique.		
	Seul.	Avec le chlorure de vanadium.	Avec le chlorure de manganèse.
	mgr	mgr	mgr
Bièvre (rue Geoffroy-St-Hilaire)....	331,6	329,6	332,0
Collecteur d'Asnières............	88,9	89,7	89,4

Mais si le vanadium et le manganèse restant n'entraînent aucune erreur dans le dosage en poids, il n'en est pas de même dans les dosages en volumes pour lesquels nous préférons l'emploi de l'acide azotique seul.

De nombreux auteurs prescrivent d'abandonner dans un endroit chaud le liquide dont on vient de précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Nous avons étudié l'influence de la durée de cette digestion sur la pratique du dosage.

ÉCHANTILLONS.	POIDS DE SULFATE DE BARYTE PRÉCIPITÉ au bout de :				DIFFÉRENCES maxima.
	10 minutes.	1 heure.	2 heures.	12 heures.	
	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr
N° 1................	297,8	297,5	297,3	297,9	0,6
N° 2................	118,6	118,6	»	118,8	0,2
N° 3................	58,4	»	»	58,1	0,3
N° 4.	30,4	»	»	30,8	0,4
N° 5................	13,0	»	»	13,4	0,4
Eau de puits.........	216,0	»	»	216,5	0,5
Eau de collecteur....	52,2	»	»	52,0	0,2

Les différences obtenues sont de l'ordre des erreurs d'analyse, elles n'excèdent pas $0^{mgr},5$ de sulfate de baryte, soit $0^{mgr},17$ de l'anhydride sulfurique contenu dans les prises d'essais.

Mais si la durée de la digestion paraît ne pas influencer les résultats, cette durée a une action importante sur la manière dont s'agglomère le précipité. Un refroidissement aussi lent que possible du liquide bouillant dans lequel on précipite l'acide sulfurique est une des conditions essentielles d'une filtration facile, aussi nous avons adopté une digestion de 12 heures à 40° environ pour nos dosages en poids. Pour les dosages volumétriques, la précipitation ultérieure de l'excès de baryum par le chromate de potasse formant une sorte de clairçage dans nos liqueurs, dont

la partie claire seule est utilisée, nous avons pu nous dispenser de cette longue digestion et abréger d'autant la durée de l'opération.

(Travail fait au service chimique de l'Observatoire de Montsouris.)

N° 174. — Chaux caustique trouvée dans une maçonnerie ancienne; par M. G. ARTH.

En faisant les déblais nécessités par la construction du nouveau pavillon d'électrochimie que l'on ajoute à l'Institut chimique de Nancy, on fut amené à démolir une partie d'un ancien bastion nommé « bastion Le Duc » sur le plan de Nancy dressé en 1611. Ce bastion appartenait à l'ancienne enceinte de la ville ; sa construction remonte à la fin du xvi° siècle, d'après les renseignements que je dois à l'obligeance de M. Pfister, professeur d'histoire à la Faculté des lettres de notre Université.

Dans cette maçonnerie, les ouvriers découvrirent plusieurs petites cavités remplies d'une pâte blanche, humide, un peu plastique, ayant toutes les apparences de la chaux éteinte. — Me trouvant par hasard sur les travaux, je pus recueillir la matière qui remplissait l'une de ces cavités à l'instant même où elle venait d'être mise au jour et la mettre immédiatement à l'abri de l'air. Débarrassée simplement des matières étrangères qui l'accompagnaient extérieurement, la boule blanche parfaitement homogène pesait environ 40 grammes; elle bleuissait fortement le tournesol et son analyse a donné les résultats suivants :

Grains de sable siliceux + un peu de silice combinée	0.56 %
Chaux hydratée (CaO^2H^2)	57.55
Acide carbonique	0.016
Peroxyde de fer et alumine	1.90
Eau (par différence)	39.974
	100.000

C'est donc une chaux caustique, de belle qualité d'ailleurs, et ne renfermant que des traces de carbonate. Cette chaux est restée pendant *trois cents ans* à peu près dans l'épaisseur de la maçonnerie sans se dessécher ni se carbonater, comme dans un vase hermétiquement fermé. Quoique ce fait ne soit pas unique dans son genre, j'ai cependant pensé que les découvertes de cette espèce sont assez rares pour qu'il y ait quelque intérêt à les signaler.

Un autre échantillon, découvert un peu plus tard, ne m'a été

remis que plusieurs heures après avoir été recueilli; il renferme encore beaucoup de chaux caustique, mais aussi une quantité notable de carbonate; il était probablement semblable au précédent et a dû se carbonater à l'air après avoir été extrait de la cavité qui le renfermait.

(Institut chimique de l'Université de Nancy.)

N° 175. — Sur un mode de mercerisage du coton non accompagné du retrait du fil; par M. DUCAT.

Ainsi qu'on le sait, le mercerisage du coton, lequel se fait par immersion à froid du coton dans un bain de soude caustique à 20° B. environ, est accompagné d'un retrait considérable du fil.

Bien que ce retrait ait trouvé quelque emploi pour la production d'effets de gaufrage, il n'en est pas moins vrai que d'une manière générale il constitue plutôt un inconvénient.

En soumettant le coton à une forte tension pendant ou après le mercerisage, on arrive, il est vrai, à l'annuler ou à faire revenir la fibre à sa longueur première, mais les dispositifs spéciaux et les manipulations qu'exige ce mode opératoire ne sont pas sans entraîner des complications diverses.

Or, j'ai reconnu que si, au bain de mercerisage, on ajoute une certaine quantité de glucose, le retrait est totalement annulé.

On obtient un excellent mercerisage sans aucun retrait en opérant de la façon suivante :

Dans un bain monté à raison de 50 litres de soude caustique à 40° B., 30 kilogr. de glucose (en masse), 20 à 25 litres d'eau, immerger le coton de la façon la plus commode et à froid pendant 5 à 6 minutes, puis rincer ou bien essorer et rincer.

Ainsi traité, le coton ne perd rien de sa longueur, mais il gagne en affinité pour tous les colorants, comme c'est d'ailleurs le cas pour tout coton mercerisé.

Non seulement on peut merceriser dans le bain indiqué ci-dessus, mais on peut aussi merceriser et teindre simultanément, surtout les nuances claires aux colorants substantifs; un grand nombre de ces derniers s'y prêtent assez bien.

Dans ce dernier cas et afin de faciliter l'unisson, il est bon de manœuvrer le coton manuellement ou mécaniquement.

Lorsque du coton mercerisé, comme je viens de l'indiquer, est séché après teinture ou sans teinture sous une certaine tension, il acquiert un brillant soyeux d'un très grand effet.

N° 176. — Vins naturellement salés *(Composition minérale des cendres)*; par **M. Edmond BONJEAN.**

La loi du 11 juillet 1891 (art. 2) tendant à réprimer la fraude dans la vente des vins assimile à la falsification des denrées alimentaires prévue et réprimée par la loi du 27 mars 1851 toute addition au vin de chlorure de sodium au-dessus de un gramme par litre. Un certain nombre de viticulteurs algériens furent très sévèrement atteints par l'application de cette loi à des vins, dont l'analyse révélait un chiffre de chlore correspondant à plus de un gramme de chlorure de sodium par litre : des protestations vives et réitérées affirmant que les vins incriminés étaient absolument naturels attirèrent l'attention des pouvoirs publics, et c'est à la suite de ces incidents que nous fûmes envoyé en mission en Oranie par le ministère de l'Intérieur au mois de septembre 1897 dans le but de recueillir sur place des raisins et des vins de provenance authentique et de décider par l'analyse si réellement des vins de cette région peuvent contenir naturellement plus de 0,607 de chlore combiné par litre (ce qui représente un gramme de chlorure de sodium).

Au cours de cette enquête j'ai prélevé des raisins sur pieds et sur treilles et préparé moi-même des moûts fermentés à l'aide de ces raisins; 28 échantillons de vins en cuves en cours de fermentation ont été également prélevés. Les détails de ces opérations sont publiés comme annexe du rapport de M. le professeur G. Pouchet au Comité consultatif d'hygiène publique de France, séance du 29 novembre 1897 (1).

Les moûts préparés avec les raisins de vignes situées sur les bords des lacs salés ont donné les chiffres suivants en chlore, par litre : 4gr,552; 2gr,003; 1gr,396; 1gr,214; 0gr,910; 1gr,942.

Sur 28 échantillons de vins, 2 échantillons renferment moins de 0,607 de chlore; l'un (Cl = 0,315) provient d'une région située à 15 kilomètres des lacs salés; l'autre (Cl = 0,582) provient de terrains fortement irrigués (Habra-Macta).

1	échantillon	renferme	0,31 de Cl	par litre
1	—	—	0,58	—
1	—	—	0,60	—
15	—	—	0,60-1,2	—
4	—	—	1,2 -1,8	—
3	—	—	1,8 -2,1	—
1	—	—	2,67	—
1	—	—	3,27	—
1	—	—	1,50	—

(1) *Annales d'hygiène et de médecine légale. — Recueil des travaux du Comité consultatif d'hygiène publique de France*, année 1897.

Ces recherches analytiques m'ont permis de constater que (1):

1° Le jus de raisin provenant de vignes situées dans les régions à sol saumâtre peut renfermer jusqu'à 4^{gr},50 de chlore combiné par litre persistant dans les moûts et les vins faits avec ces vignes;

2° Les sels de potassium et de *sodium* existent en proportions sensiblement égales dans le jus des raisins naturellement salés; le potassium est en partie précipité à l'état de bitartrate de potassium dans les moûts en cours de fermentation et finalement, dans ces vins naturels, il peut y avoir une prédominance des sels de sodium.

Ces faits n'ont été reconnus jusqu'à présent que pour les vignes situées sur les bords des lacs salés de l'Oranie, néanmoins dans des régions viticoles très importantes telles que Misserghin, Bou-Ya-Cor, Quatre-Chemins, Saint-Cloud, La Senia, etc., etc.

Ces déterminations démontrent la grande prudence et le soin qu'il faut apporter à l'étude des falsifications des matières alimentaires en général et en particulier des vins.

Le dosage seul du chlore donnant un chiffre supérieur à 0^{gr},607 n'est pas une preuve suffisante et caractéristique pour établir qu'un vin est salé *artificiellement* et doit être poursuivi comme tel; il est indispensable de pousser au delà les recherches analytiques.

Il n'est généralement pas possible d'enfermer d'une manière absolue dans un cadre étroit de chiffres les proportions des éléments qui sont contenus dans une substance alimentaire : pour se prononcer dans un cas de falsification il ne faut pas étayer toutes les conclusions sur un seul fait (à moins qu'il ne s'agisse de l'addition d'un produit absolument étranger à la composition naturelle de la substance elle-même), il faut constituer un faisceau de preuves fournies par des résultats d'analyses soigneusement exécutées.

Dans le cas présent les analyses des cendres solubles et insolubles donneront des renseignements précieux, et c'est dans ce but que nous publions le tableau suivant représentant la composition immédiate des cendres des moûts et des vins naturellement salés, de façon à rendre absolument comparables les résultats obtenus par d'autres chimistes, sans vouloir en établir hypothétiquement la composition probable qui ne serait qu'une création plus ou moins arbitraire.

A côté des chiffres élevés de chlore, de potassium, de sodium indiqués dans le tableau précédent, il est à remarquer également

(1) *Comptes rendus*, 2 mai 1898.

Résultats des analyses des cendres des moûts et des vins naturellement salés de l'Oranie.

(Les résultats sont exprimés en grammes et par litre.)

		POIDS des cendres.	CHLORE en Cl.	ACIDE sulfurique en SO^3.	SILICE en SiO^2.	ACIDE phosphorique en P^2O^5.	POTASSE en K^2O.	SOUDE en Na^2O.	OXYDE de fer et alumine.	CHAUX en CaO.	MAGNÉSIE en MgO.
I. — *Région des Quatre-Chemins.*											
Moût préparé avec des raisins noirs.	cendres solubles........	12,140	4,552	0,320	0	0	3,591	2,291	0	0	0,120
	cendres insolubles......	2,100	0	0,089	0,080	0,715	0	0	0,060	0,336	0,634
Vin de la même propriété (partie la	cendres solubles........	9,550	4,490	0,3[illegible]2	0	0	2,165	2,719	0	traces	0,100
plus salée)......................	cendres insolubles......	1,640	0	0,095	0,075	0,256	0	0	0,070	0,325	0,526
Autre vin de la même propriété	cendres solubles........	8,640	3,962	0,343	0	0	2,708	2,152	0	traces	0,096
(partie la plus salée)............	cendres insolubles......	1,380	0	0,103	0,094	0,256	0	0	0,072	0,331	0,593
II. — *Région de la Senia.*											
Moût préparé avec des raisins blancs.	cendres solubles........	6,700	2,003	0,390	0	0	1,512	1,777	0	0	0,086
Ferme A. M...................	cendres insolubles......	0,800	0	0,035	0,010	0,043	0	0	0,065	0,246	0,272
Moût préparé avec des raisins blancs.	cendres solubles........	4,624	1,39[illegible]	0,200	0	0	0,797	1,330	0	0	0,073
Ferme B......................	cendres insolubles......	0,8[illegible]0	0	0,123	0,035	0,025	0	0	0,070	0,146	0,360
III. — *Région de Misserghin.*											
Moût préparé avec des raisins blancs.	cendres solubles........	5,200	1,214	0,371	0	0	1,349	1,276	0	0	0,082
Ferme F......................	cendres insolubles......	0,700	0	0,075	0,030	0,050	0	0	0,065	0,190	0,208
Moût préparé avec des raisins blancs.	cendres solubles........	5,160	0,910	0,453	0	0	1,111	1,453	0	0	0,073
Ferme T......................	cendres insolubles......	0,700	0	0,062	0,045	0,020	0	0	0,056	0,112	0,214
IV. — *Région de Bou Ya-Cor.*											
Moût préparé avec des raisins blancs.	cendres solubles........	6,580	1,942	0,223	0	0	1,173	2,042	0	0	0,120
	cendres insolubles......	0,720	0	0,018	0,043	0,055	0	0	0,068	0,224	0,280

la présence de fortes proportions de sels magnésiens dont une notable partie se retrouve dans les cendres solubles qui pourtant sont toujours alcalines (carbonate de potasse provenant de la destruction du bitartrate de potassium) : cela paraîtrait indiquer que cette fraction de magnésie existe à l'état de chlorure de magnésium. L'acide phosphorique combiné est également en notables proportions dans ces moûts et ces vins naturellement salés; on le retrouve totalement combiné à la chaux et à la magnésie dans les cendres insolubles. L'acide carbonique n'a pas été dosé. Il se retrouve en presque totalité dans les cendres solubles et seulement à l'état de traces dans les cendres insolubles.

N° 177. — Mucine nouvelle extraite d'un kyste ovarien ; par M. Charles LEPIERRE.

Vers la fin de l'année 1895, le Dr Sousa Refoios me remettait, pour en faire l'étude chimique, une partie de l'abondant contenu d'un kyste colloïde ovarien, multiloculaire. Cette production pathologique était d'un aspect gélatineux, transparent, colloïdal ; la matière renfermée dans les loges était tremblotante, peu collante aux doigts. En présence de ce kyste, d'apparence si nettement colloïde j'eus de suite l'idée que la substance principale qui le constituait devait être la *colloïdine*, extraite de kystes ovariens colloïdes par M. Würtz, d'un cancer colloïde (1), et par MM. Gautier, Cazeneuve et Daremberg d'une tumeur colloïdale de l'ovaire (2). Par sa composition chimique et par ses propriétés, la colloïdine est intermédiaire entre les substances albuminoïdes proprement dites et leurs dérivés cristallisables les plus simples (uréides, alcaloïdes, etc.).

Je tentai donc, dans mes premières expériences, d'isoler la colloïdine, selon la méthode indiquée par les auteurs précités. Mais je ne tardai pas à me convaincre que la substance principale du kyste ne pouvait être la colloïdine. L'ensemble de mes recherches m'a démontré qu'il s'agissait en réalité d'une *mucine spéciale*, qui quoique différente de celles décrites jusqu'à ce jour, n'en appartient pas moins au grand groupe de *protéides* et dans celui-ci à la classe des *mucines*.

Les *mucines vraies* se dédoublent sous l'influence des acides

(1) Wurtz, *Chimie biologique*. Paris, 1880, p. 159.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 22, p. 50 et 100. — Gautier, *Chimie biologique*, 2e édit., p. 157.

étendus en albuminoïdes et en hydrates de carbone qui réduisent la liqueur de Fehling. Elles sont insolubles mais non gonflables dans l'eau avec laquelle elles forment des *pseudo-solutions* colloïdales. Elles précipitent par les acides les plus faibles, entre autres par $C^2H^4O^2$ étendu, et le précipité est insoluble dans un excès. Les mucines sont solubles dans les solutions alcalines étendues, même dans l'eau de chaux, d'où l'acide acétique les reprécipite.

Les mucines possèdent en général les réactions colorées des albuminoïdes.

Parmi les *mucines vraies* on n'a guère étudié avec soin que la mucine des glandes sous-maxillaires, celle des escargots et celle des tendons. Il est néanmoins certain que les mucines sont très répandues dans l'organisme et Hammarsten (1) à qui nous devons les principales recherches sur ces corps, pense qu'ils jouent un grand rôle dans l'organisme, en ce qui concerne la production des hydrates de carbone et des corps voisins. J'ajouterai que les mucines présentent un grand intérêt par suite de leur existence dans les productions pathologiques formées, comme dans le cas que j'ai étudié, presque exclusivement par des mucines.

Préparation de la mucine et analyse du kyste.

J'ai d'abord essayé de dissoudre la substance gélatineuse du kyste dans de l'eau bouillant sous pression (110°) ; après quelques heures on obtient une dissolution parfaite que je précipitai par plusieurs volumes d'alcool ; le produit ainsi obtenu était formé de mucine, mélangée à quelques autres substances albuminoïdes.

J'ai eu alors recours au procédé suivant qui m'a donné d'excellents résultats :

J'ai fait bouillir la substance gélatineuse du kyste (1^{kg},200) pendant 15 h. à 100° avec 2 fois et demie son poids d'eau ; la masse se fluidifie ; on filtre sur toile (la filtration sur papier est pratiquement impossible) ; on étend d'eau et on précipite le liquide par un léger excès d'acide acétique. Le précipité, non visqueux, de mucine, ainsi obtenu est lavé à l'eau, puis dialysé et mis en digestion avec de l'alcool et enfin avec de l'éther pour dissoudre quelques traces de graisse. Sécher sur H^2SO^4 et paraffine. J'ai ainsi obtenu, dans cette opération 48 gr. de la mucine que je décris aujourd'hui.

Le liquide filtré a été évaporé au bain-marie après neutralisation presque complète par NaOH. Il se forme, pendant l'évaporation, un

(1) Hammarsten, *Lehrbuch. d. physiol. Chem.* Wiesbaden, 1891, et *Encycl. chimique.* — Lambling, *Chimie des liquides et tissus*, p. 90.

léger précipité d'albumine, qui après filtration, lavage et séchage pesait moins d'un gramme.

Les liquides ne renfermaient ni albumoses, ni peptones. Séparer l'acétate de soude dissous par addition d'alcool. La liqueur, couleur madère, obtenue a été traitée par la méthode générale de M. A. Gautier (1) en vue de l'extraction des bases et que j'avais déjà employée dans un précédent travail. On a employé successivement l'acétate de plomb (précipité peu abondant); l'acide phosphomolybdique (précipité assez abondant) qui après traitement par l'acétate de plomb a donné des acétates que l'alcool à 50 0/0 a divisé en une partie soluble et en un résidu; ce dernier, peu important, a donné les réactions des bases xanthiques; je n'ai pu y reconnaître de bases créatiniques. La partie soluble dans l'alcool traitée par $HgCl^2$ alcoolique, a précipité quelques bases que l'emploi de l'acétate de cuivre sépare en 3 groupes: l'acétate de cuivre à froid a fourni un léger précipité de dérivés carbo-pyridiques; à chaud l'acétate de cuivre n'a plus donné de précipité (toutes les bases xanthiques se trouvaient donc dans la partie insoluble dans l'alcool; les bases ne précipitant pas par l'acétate de cuivre étaient nulles dans le cas présent. La liqueur séparée du précipité mercurique, après traitement, a donné quelques centigrammes d'acétates de bases, insuffisants pour l'étude (2).

Voici le résultat quantitatif de l'analyse immédiate du kyste par la méthode ci-dessus:

Eau		94.0
Substances sèches, 6.0.	Mucine	4.0
	Albumines et leucomaïnes	1.17
	Cendres	0.83

Les cendres renfermaient surtout des carbonates, chlorures, phosphates et sulfates alcalins et terreux. Les $0^{gr},836$ de cendres contenaient:

Chlore	0,269
SO^3	0,025
P^2O^5	0,009
Na^2O	0,174
K^2O	0,041
CaO	0,036
MgO	0,006
$Fe^2O^3.Al^2O^3$	0,025

(1) Gautier, *Toxines*, p. 64.
(2) Lepierre, *Comptes rendus*, 1894.

Propriétés de la mucine.

I. — *Composition centésimale* (matière séchée à 100°).

	(*a*).	(*b*).	(*c*).
C	49.2	49.0	49.5
H	7.0	6.9	6.8
Az	12.6	12.4	12.8
S	0.94	»	»
Cendres	0.50	»	»

Les mucines (*a*) et (*b*) proviennent de la même préparation ; (*c*) provient d'une opération différente.

En comparant ces analyses avec celles des mucines décrites on remarquera les analogies qu'elles présentent avec celles des glandes sous-maxillaires et des tendons (1) :

	Mucine des limaces.	Mucine des escargots.	Mucine des glandes sous-maxillaires.	Mucine des tendons.
C	48.94	50.32	48.84	48.30
H	6.81	6.84	6.80	6.44
Az	8.50	13.65	12.30	11.75
O	35.75	»	»	»
S	»	1.75	0.81	0.81

La colloïdine a au contraire une composition très différente :

C	46.15
H	6.95
Az	6.00
O	40.80

elle renferme donc 50 0/0 d'azote et 3 0/0 de carbone en moins que les mucines.

II. — Le contenu primitif du kyste se dissout peu à peu, après quelques heures de chauffe, dans l'eau sous pression (autoclave à 110°). Les solutions obtenues filtrent très lentement à travers le papier et ne traversent pas le filtre Chamberland, même après 6 heures de chauffage. Cette solution précipitait par l'alcool, et le précipité obtenu, malgré un long contact avec l'alcool, n'avait pas perdu la propriété de se gonfler dans l'eau et de donner les pseudo-dissolutions. Ce liquide, nous l'avons vu, précipite par l'acide acétique.

La mucine ainsi isolée est une substance blanc-grisâtre, qui se

(1) Gautier, *Chimie biologique*, p. 120.

gonfle lentement dans l'eau sans s'y dissoudre ; on obtient ainsi une pseudo-solution dans laquelle la mucine occupe tout le volume du liquide ; les liqueurs étendues peuvent être filtrées ; avec les liqueurs concentrées la filtration devient impossible après quelques minutes ; les filtres de porcelaine retiennent à leur surface la mucine en suspension.

Ces faits sont communs aux colloïdes. Hofmeister (1) admet avec raison que la plupart des prétendues solutions des colloïdes, renferment en réalité en suspension des parties solides très fines et gonflées elles-mêmes de liquide par imbibition. C'est ce que j'ai observé avec la mucine.

L'*acide acétique* précipite à froid la mucine de ses dissolutions ; la substance ainsi obtenue est spongieuse, non filante, s'agglomérant et *insoluble* dans un grand excès d'acide acétique.

Le précipité obtenu par l'acide acétique jouit des propriétés suivantes :

1° Eau. — En présence de l'eau, à froid, le précipité reste insoluble, même après plusieurs semaines tout en se gonflant lentement. A 100° (4 heures) l'eau n'attaque pas le précipité s'il est bien privé, par lavage, d'acide acétique ; la majeure partie reste insoluble. Il en est de même à 120° (pendant 3 heures) : la liqueur devient un peu plus foncée et renferme des *traces de matières albuminoïdes* dissoutes. En effet, la solution ne précipite par aucun des réactifs suivants : acide acétique, acide azotique, chlorure ferrique, sulfate de cuivre, alun, acétate de plomb ; KI^2, iodomercurate de K, chlorure mercurique, acétate d'urane. Mais elle précipite *très légèrement* par le ferrocyanure acétique, le sous-acétate de plomb, le tannin, l'acide phosphomolybdique et phosphotungstique, l'acide picrique. Réaction de Millon : rose à chaud.

Il ne se forme *aucune substance réductrice*, si la mucine est privée d'acide acétique. On voit donc que *l'acide acétique a rendu la substance moins miscible à l'eau.*

2° Bases : (*a*) *Potasse ou soude.* — Le précipité obtenu par $C^2H^4O^2$, même récent et encore humide est *insoluble* dans la potasse ou la soude à 1/000. Ces bases à 1 0/0 n'attaquent pas la mucine à froid ; à chaud on obtient une solution jaunâtre que $C^2H^4O^2$ précipite, mais la mucine a été altérée, puisque le précipité se *redissout* dans un excès de $C^2H^4O^2$. L'action de la potasse ou de la soude à 5 0/0 est la même qu'à 1 0/0. La potasse à 10 0/0 gonfle à froid la mucine, sans l'attaquer ; à chaud on obtient une dissolu-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1890, t. 2, p. 329.

tion jaune que $C^2H^4O^2$ ne reprécipite plus. Il y a donc eu attaque de la substance.

Dans aucun des quatre cas précédents on n'observe à chaud, par l'action des bases, de dégagement d'ammoniac. En dissolution, même à chaud, l'*ammoniaque* n'attaque presque pas la mucine.

(*b*) *Eau de chaux et eau de baryte.* — A *froid* la mucine est *insoluble* dans l'*eau de chaux*, même après plusieurs semaines de contact ; elle se gonfle seulement ; après deux mois, le liquide est trouble, une petite partie s'est dissoute et peut être séparée à nouveau par l'acide acétique. A *chaud* (100° ou 110°) la majeure partie de la substance reste inattaquée ; une petite partie se dissout néanmoins, et le liquide filtré, qui ne précipite plus par $C^2H^4O^2$ renferme des *albumoses* et des *peptones*. La *mucine-peptone* ainsi obtenue diffère de la mucine-peptone obtenue par Eichwald, avec la mucine des limaces, en ce qu'elle précipite par le tannin et les sels métalliques.

Avec l'*eau de baryte* l'action est la même qu'avec la chaux, mais plus profonde, car toute la mucine se dissout en se transformant en *vraies peptones.*

L'insolubilité de la mucine étudiée dans les solutions alcalines diluées et le non-dégagement d'AzH^3 la distinguent déjà des mucines jusqu'ici décrites.

3° Acides : (*a*) *Acide acétique.* — J'ai dit que le précipité obtenu est insoluble dans un excès d'acide acétique, à froid. Si le précipité est insuffisamment privé par lavage de $C^2H^4O^2$, en présence de cette petite quantité d'acide, l'eau à 100° ou à 110° dissout lentement le précipité ; il se forme dans ce cas une *mucine-albumose* (qui précipite par Am^2SO^4 en cristaux et en excès). La liqueur renferme en outre un *hydrate de carbone*, réduisant la liqueur de Fehling (Voir plus loin).

L'acide acétique à 5 0/0 n'attaque pas la mucine à froid. A 100° et plus vite à 110° (3 heures) la mucine se dissout complètement en se transformant en *mucine-albumose* et *hydrate de carbone*. La *mucine-albumose* a été reconnue aux caractères suivants : elle ne précipite pas par $C^2H^4O^2$, Fe^2Cl^6, $CuSO^4$, alun, ferrocyanure acétique, acétate et sous-acétate de plomb, chlorure mercurique, acétate d'urane. Elle précipite au contraire par KI^2, iodomercurate de potassium, tannin, acide phosphotungstique et acide phosphomolybdique, acide picrique ; le sulfate d'ammonium la précipite complètement.

(*b*) *Acide chlorhydrique.* — La mucine précipitée par $C^2H^4O^2$ est insoluble à *froid* dans HCl à 10 0/0 de gaz ; à *chaud*, après plu-

sieurs heures, le précipité se dissout lentement en donnant une solution légèrement violacée. Mêmes réactions avec l'acide à 5 0/0.

Cette *insolubilité à froid*, dans les acides minéraux, distingue la mucine étudiée des mucines décrites.

Après plusieurs heures d'ébullition, l'acide chlorhydrique à 2 0/0 dissout peu à peu la mucine en la dédoublant en *albumose* et *hydrate de carbone*. L'albumose a été caractérisée par les réactions suivantes : pas de précipité avec $C^2H^4O^2$, $HAzO^3$, Fe^2Cl^6, $CuSO^4$; précipite au contraire par l'acide picrique, phosphotungstique, phospho-molybdique, l'iodomercurate, le KI^2, le sous-acétate de plomb ; Am^2SO^4 en cristaux précipite la mucine-albumose dissoute; l'alun et $HgCl^2$ ne donnent qu'un léger précipité. Réactions de Millon et du biuret : positives.

L'*acide sulfurique* donne des réactions de même ordre que HCl.

L'*acide azotique* à un tiers ne dissout pas à froid la mucine ; à chaud, après quelques minutes, le précipité devient jaune, sans se dissoudre.

III. — La solution primitive (obtenue par l'ébullition du kyste à l'autoclave, précipitation par l'alcool et redissolution dans l'eau) présente en outre les caractères suivants :

La chaleur seule ne coagule pas la solution. Le tannin donne un précipité *insoluble dans un excès;* le ferrocyanure acétique, le chlorure mercurique, l'acétate de plomb, le sous-acétate de plomb, le sulfate de cuivre, l'alun donnent également des *précipités insolubles dans un excès de réactif.* Ce sont là des réactions différentes de celles présentées par les mucines connues. Le chlorure de sodium facilite la coagulation et le précipité ne se dissout pas dans un excès de sel. En effet, les sels neutres en excès précipitent la mucine de ses pseudo-solutions (NaCl, $MgSO^4$, Am^2SO^4).

La mucine devient rose à chaud en présence du réactif de Millon.

Les solutions ne réduisent pas directement la liqueur de Felhing.

IV. *Action de la pepsine.* — La mucine traitée à 45° par la pepsine se dissout complètement, après quelques heures en se transformant en *mucine-peptone*. La dissolution complète exclut l'idée d'une *nucléo-albumine*. Les proportions employées ont été : 50 cc. H^2O — $0^{cc},5$ HCl ordin. — 1 gr. mucine — $0^{gr},1$ pepsine titre 100. Le produit de la digestion donne les réactions suivantes :

Pas de précipité avec $C^2H^4O^2$, $C^2H^4O^2 + NaCl$, ferrocyanure acétique, Fe^2Cl^6, $CuSO^4$. Précipité avec KI^2, acide phosphotungstique et phospho-molybdique, acide picrique, tannin, iodomercucurate, $HgCl^2$ léger trouble. Réaction de Millon, rose à chaud ; réaction du biuret, positive. Le sulfate d'ammonium en excès et en

cristaux dédouble la substance en 2 parties presque égales : une *mucine-albumose* qui se précipite et une *mucine-peptone* qui reste dissoute.

V. *Action des acides étendus sur la mucine. Caractères de l'hydrate de carbone provenant du dédoublement de la mucine.* — Nous avons vu qu'à chaud, après plusieurs heures, les acides étendus ($C^2H^4O^2$ à 5 0/0, HCl ou H^2SO^4 à 2 0/0) dédoublent la mucine en *mucine-albumose*, précipitable par Am^2SO^4 et dont j'ai donné les réactions, et en *hydrate de carbone*. Le liquide légèrement foncé obtenu, après ébullition de la mucine avec les acides étendus, réduit directement la liqueur de Fehling. Purifié par le sous-acétate de plomb en excès et élimination de celui-ci par Na^2SO^4 le liquide jaune clair réduit abondamment la liqueur de Fehling. Après très grande concentration il est *inactif* au polarimètre et *ne fermente pas*. Après purification par l'alcool et l'éther on obtient un résidu gommeux que je n'ai pu faire cristalliser, répondant à peu près à la formule $C^6H^{12}O^6$ et renfermant encore 1/2 0/0 d'azote. En traitant 4 gr. de mucine par 500 cc. H^2SO^4 à 2 0/0 à 100°, pendant plusieurs heures, après élimination de H^2SO^4 par la baryte et en ajoutant au liquide concentré 2 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine et 2 gr. d'acétate de soude, après 1 heure de chauffage au bain-marie, j'ai obtenu un précipité assez abondant cristallisé en aiguilles jaunes, microscopiques, réunies en touffes, constituées par l'*osazone* de l'hydrate de carbone provenant du dédoublement de la mucine. Son point de fusion était de 164°-165°. Le sous-acétate de plomb ammoniacal ne précipite qu'incomplètement cet hydrate de carbone de ses solutions. Ce sucre diffère donc du glucose.

VI. *Action de la baryte cristallisée sur la mucine.* — Je ne possédais pas assez de mucine pour pouvoir en étudier la constitution complète par la *méthode de Schützenberger*. J'ai cru qu'il serait cependant intéressant de l'ébaucher ; c'est la première tentative de ce genre faite sur une mucine.

En chauffant 20 gr. de mucine avec 60 gr. de baryte et 100 gr. d'eau, dans un autoclave doré, au bain d'huile à 190° pendant 60 heures, j'ai obtenu pour 100 :

Azote ammoniacal à 100° (1)	2.17	
Azote ammoniacal à 190°	3.5	= 4.25 AzH^3
Anhydride carbonique	3.3	
Acide oxalique	4.2	
Acide acétique	4.7	

(1) Autre opération sur 5 gr. (60 heures).

L'analyse élémentaire du *résidu fixe* m'a donné : C, 46.5; H, 7.9; Az, 9.3.

Ce résidu fixe ne réduit pas la liqueur de Fehling ; la quantité était trop petite pour en tenter l'analyse immédiate.

Les résultats précédents peuvent se résumer, comme le faisait Schützenberger, dans l'équation suivante et représentent l'hydratation de la mucine à 190° par la baryte.

$$C^{164}H^{286}Az^{36}O^{78} + 31H^2O$$
$$= C^{151}H^{302}Az^{26}O^{89} + 10AzH^3 + 3CO^2 + 2C^2O^4H^2 + 3C^2H^4O^2.$$

En comparant les résultats calculés et les résultats fournis par l'expérience, on a :

		Trouvé.	Calculé.
Mucine	C	49.2	49.1
	H	7.0	7.0
	Az	12.6	12.6
	O	31.2	31.1
Ammoniac		4.25	4.24
CO^2		3.3	3.3
$C^2O^4H^2$		4.2	4.5
$C^2H^4O^2$		4.7	4.5
Résidu fixe	C	46.5	46.4
	H	7.9	7.7
	Az	9.3	9.3
	O	36.3	36.5

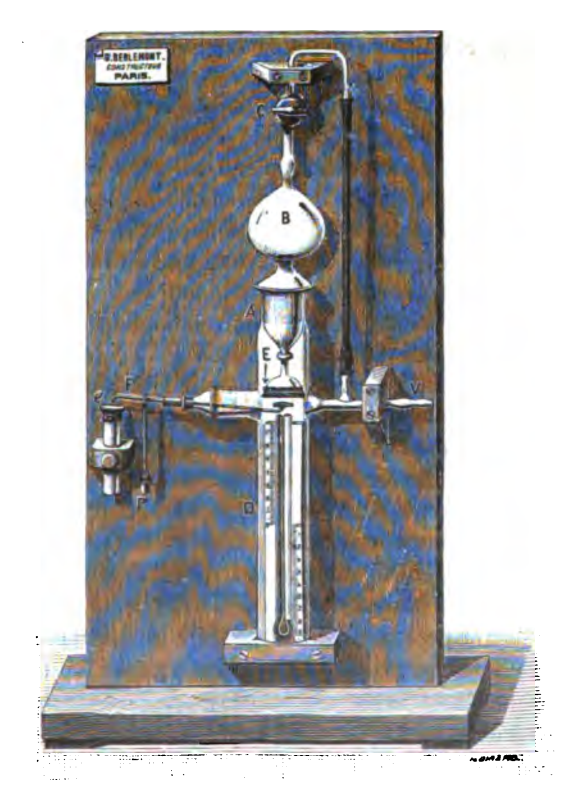
Les acides acétique et carbonique sont en quantités équivalentes, à chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspondant deux molécules d'ammoniaque.

Il résulte de l'ensemble des expériences précédentes que : 1° la substance principale du contenu du kyste ovarien étudié, appartient à la classe des *mucines vraies*; — 2° elle ne peut se confondre ni avec la colloïdine, ni avec le mucoïde d'Hammarsten ; — 3° cette mucine est différente des mucines vraies décrites (escargot, limaces, tendons, glandes, etc.) par son insolubilité dans les alcalis étendus, par l'action produite par les alcalis concentrés, par son insolubilité dans les acides minéraux, enfin par la plupart de ses réactions de précipitation.

Il s'agit donc d'une matière protéique nouvelle qui par sa présence en grande quantité, dans une production pathologique, vient augmenter encore l'importance et le rôle des mucines.

N° 178. — Régulateur de vide pour distillations sous pression réduite; par M. V. AUGER.

Une des difficultés les plus grandes qu'on éprouve lorsqu'on rectifie une substance par distillation sous pression réduite au moyen d'une trompe à eau, c'est certainement de maintenir constanté une pression déterminée pendant la durée de la distillation. Tantôt la substance se décompose et produit des gaz qui font remonter la pression, tantôt la canalisation qui fournit l'eau à la



trompe, subit des variations de pression, et celle-ci évacue moins de gaz. Ces inconvénients sont atténués en partie par l'emploi d'un vase de grande capacité qui joue le rôle de volant de pression, et par l'emploi d'une rentrée d'air plus ou moins forte, qu'on fait varier au moyen d'un robinet. Le chimiste n'en est pas moins obligé d'avoir constamment l'œil sur le manomètre et de régler le

robinet de rentrée d'air de temps en temps, ce qui rend très pénible la surveillance de la distillation.

L'appareil que je présente et qui est construit par M. Berlemont, a pour but de maintenir toujours la pression désirée au moyen d'une rentrée d'air variable et automatique, à la condition, bien entendu, que la quantité de gaz évacuée par la trompe soit supérieure ou égale à celle des gaz produits dans les appareils à distiller.

Le régulateur fixé en V sur un branchement de la conduite de vide, se compose essentiellement de deux enceintes séparées par une membrane de caoutchouc.

L'une B communique avec la canalisation par un tube de caoutchouc épais et peut en être rendue indépendante par la fermeture du robinet C.

L'autre D, qui peut contenir le manomètre, possède une tubulure sur laquelle est fixé le mécanisme de rentrée d'air. Cette tubulure est, à cet effet, traversée par un tube de nickel F ouvert aux deux extrémités : l'une, enroulée horizontalement sur elle-même, forme une espèce de plateau qui se trouve en contact avec la membrane de caoutchouc. L'autre, courbée en bec, appuie, par le moyen d'un contrepoids P, sur un tambour de caoutchouc *e* qui la ferme. Le tube de nickel peut osciller facilement étant, vers son milieu, fixé à la tubulure par un petit tube de caoutchouc.

Voici comment fonctionne le régulateur : la trompe étant en marche, on attend que le manomètre indique une pression supérieure de 4 à 6 millimètres à celle qu'on désire maintenir dans les appareils à distiller. On ferme à ce moment le robinet C; la trompe continuant à faire le vide dans la canalisation et l'enceinte D, la membrane de caoutchouc se gonfle par suite de l'excès de pression de l'espace B. L'extrémité en plateau du tube de nickel est alors repoussée, et celui-ci basculant, l'air pénètre par le bec du tube et vient augmenter la pression dans les appareils. La membrane reprend alors sa position primitive et le contrepoids fait retomber le bec du tube sur la membrane qui le ferme.

Il se produit ainsi une série d'oscillations rapides et la pression reste constante. On voit que, pour que la rentrée d'air fonctionne, il faut que la membrane se gonfle, ce qui nécessite une légère différence de pression entre les enceintes B et D. C'est une constante qu'on trouve facilement pour chaque appareil en observant la chute de pression qui se produit entre le moment où l'on ferme le robinet et celui où le régulateur fonctionne. Elle est d'environ 4 à 6 millimètres.

Lorsqu'on veut laisser rentrer l'air dans les appareils, il est utile

d'ouvrir au préalable le robinet C, afin d'éviter que la membrane de caoutchouc ne vienne, en se distendant, s'appliquer contre la cuvette E qui lui sert de support.

Ce régulateur a été essayé à des pressions variant de 200 à 15 millimètres. En faisant varier le débit de la trompe, ou en produisant des rentrées d'air variables, il n'a jamais été constaté, dans les conditions de marche les plus extrêmes, de variation dépassant 1 millimètre. En marche normale, la variation est insensible. Les seules parties de l'appareil susceptibles de s'altérer à la longue, sont les organes en caoutchouc.

Ils sont facilement remplaçables, l'appareil pouvant être démonté sans difficulté. On remarquera, d'ailleurs, que l'air seul est en contact avec le caoutchouc, les gaz ou vapeurs dégagés par les appareils à distillation étant évacués par la trompe sans traverser le régulateur.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur un phosphate d'urane cristallisé; L. BOURGEOIS (*Bull. Soc. min.*, t. **21**, p. 32; 2.98). — Le phosphate diuranique $PO^4(UO^2)H + 4H^2O$ a été obtenu par Werther (*Journ. f. prakt. Ch.* 1848, t. **43**, p. 321), puis par Debray (*Ann. Chim. Phys.* 1861, 3e série, t. **61**, p. 446), sous forme de poudre ou de croûtes microcristallines jaunes, se produisant toutes les fois qu'on mélange des sol. un peu acides d'un sel d'urane et de phosphates ou d'ac. phosphorique. M. Bourgeois a observé que ce sel, peu soluble dans les acides étendus à froid, devient plus soluble si l'on chauffe et recristallise inaltéré par refroidissement. C'est ce qui permet d'expliquer le fait suivant : du phosphate d'urane étant resté pendant cinq ans au contact d'HCl étendu, a fini par cristalliser en échantillons de quelques millimètres à la faveur des fluctuations de la température ambiante : tables carrées d'un beau jaune; faces : *p* prédominante, *m*, $b^{1/2}$, $b^{9/4}$, b^{15}, avec les rapports $a : c = 1 : 1,7284$. L'arséniate correspondant cristallisera sans doute dans les mêmes conditions.

L. BOURGEOIS.

Sur les diéthers phosphoriques; J. CAVALIER (*C. R.*, t. **126**, p. 1214; 25.4.98). — Les acides diméthyl- et diéthylphosphoriques

s'obtiennent, en même temps que les acides monoalcooliques, dans l'action de P^2O^5 sur l'alcool correspondant. Les dissolutions de ces acides (ainsi que celle de l'acide diallylphosphorique) sont acides au méthylorange et à la phtaléïne. La neutralité s'obtient en même temps, pour ces deux réactifs colorés, par l'addition de 1 mol. NaOH ou KOH. Les acides PO^4R^2H se comportent donc comme des acides forts à cet égard; il en est de même au point de vue calorimétrique.

Quand on passe de PO^4H^3 à son monoéther PO^4RH^2, c'est l'acidité la plus faible qui disparaît; il en est de même quand on passe de PO^4RH^2 à PO^4R^2H : la fonction acide qui reste est comparable à la plus énergique des fonctions acides de l'acide monoalcoolique et de l'ac. phosphorique. G. ANDRÉ.

Sur les produits de dédoublement de l'ouabaïne par hydrolyse; ARNAUD (*C. R.*, t. **126**, p. 1208; 25.4.98). — Les produits qui se forment dans l'hydrolyse de l'ouabaïne sont une résine insoluble et un sucre réducteur : le rhamnose. L'auteur reprend cette transformation et chauffe 20 gr. d'ouabaïne $C^{30}H^{46}O^{12}.9H^2O$, dissoute dans 12 fois son poids d'eau acidulée à 2 0/0 de SO^4H^2, en vase scellé à 100° pendant 40 ou 50 heures. Il se produit de 21.1 à 21.8 0/0 de rhamnose anhydre $C^6H^{12}O^5$ rapporté à l'ouabaïne hydratée. La quantité de résine isolée s'élève à 47.5 à 49 0/0. Les constantes cristallographiques du rhamnose, obtenu cristallisé, ont été déterminées par M. Wyrouboff; les propriétés chimiques sont celles du rhamnose pur.

La résine n'a pu être obtenue cristallisée; elle se dissout facilement dans l'alcool concentré, l'alcool méthylique, l'éther et les alcalis. Se déshydrate difficilement et à l'abri de l'air, car elle s'oxyde rapidement. Séchée à 135° dans CO^2 sec, elle répond à la formule $C^{24}H^{28}O^4$; séchée à l'air à 135° elle donne un produit oxydé. Le dédoublement de l'ouabaïne s'interprète ainsi :

$$C^{20}H^{46}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^5 + C^{24}H^{36}O^8.$$

Ce dernier corps ne peut être obtenu sous un poids constant que complètement déshydraté, en perdant 4H^2O : $C^{24}H^{36}O^8$-4H^2O = $C^{24}H^{28}O^4$. Les proportions des différents corps trouvées dans le dédoublement s'accordent avec l'équation ci-dessus. G. ANDRÉ.

Sur la saccharification de l'amidon par l'amylase du malt; Henri POTTEVIN (*C. R.*, t. **126**, p. 1218; 25.4.98). — Brownn et Héron ont montré que toutes les dextrines ont des poids molécu-

laires égaux, une même composition centésimale, un même pouvoir rotatoire, un même pouvoir réducteur qui est nul; on pourrait, d'après M. Duclaux, expliquer leurs caractères différentiels par des différences d'état physique. L'auteur fait voir par ses expériences que la transformation de l'amidon en maltose est le résultat de deux opérations distinctes : il se produit d'abord de la dextrine, celle-ci se change ensuite en maltose : il n'y a, en réalité, entre les diverses dextrines, que des différences d'état physique. Quand on gélatinise l'amidon, on atténue les différences existant naturellement entre les diverses parties du granule d'amidon, mais ces différences ne disparaissent pas : aux portions les plus fortement agrégées correspondent un empois plus difficilement transformable en dextrine et une dextrine plus difficile à convertir en maltose. Quand on traite l'empois par la diastase, les transformations se font avec une inégale vitesse pour les diverses parties de la masse : certaines étant déjà à l'état de maltose tandis que d'autres sont encore à l'état de dextrine ou même sont encore intactes. G. ANDRÉ.

Pigments hépatiques chez les vertébrés; **A. DASTRE** et **N. FLORESCO** (*C. R.*, t. **126**, p. **1221**; 25.4.98). — Le tissu hépatique, débarrassé de sang, présente une teinte fauve due à deux catégories de pigments que l'on peut distinguer par leur solubilité : A, les *pigments aqueux*, dont le principal est la *ferrine*; B, le *pigment chloroformique*. Pour libérer les mat. colorantes, les auteurs ont recours à la digestion papaïnique du tissu du foie en milieu neutre : on obtient alors une liqueur jaune rouge et un dépôt insoluble gris cendré qui, séparé et desséché à l'air, devient brun rouge et fournit avec $CHCl^3$ une liqueur jaune rouge. Le pigment aqueux est insoluble dans l'alcool et $CHCl^3$, le pigment chloroformique évaporé est insoluble dans l'eau. — A. Si on compare les résultats de la digestion papaïnique, de la digestion gastrique et de la macération alcaline de tissu hépatique, on constate que le pigment aqueux est un mélange de 2 parties : une partie principale, constituée par un composé ferrugineux nouveau : la *ferrine*, et une partie accessoire formée de *nucléo-albuminoïdes ferrugineux* connus. La *ferrine* est un composé organo-métallique très voisin de la *ferratine*, mais dans lequel le fer y est moins dissimulé, cette ferrine contient de l'hydrate ferrique combiné à un albuminoïde ayant le caractère des *protéoses*. B. Le second pigment est soluble dans $CHCl^3$, les auteurs le nomment *choléchrome*. Il se rapproche des pigments biliaires par son peu de solubilité dans l'éther. G. ANDRÉ.

Sur les ferments des maladies des vins; J. LABORDE (*C. R.*, t. **126**, p. 1223; 25.4.98). — L'auteur opère avec des vins provenant, en général, des diverses régions du sud-ouest de la France, les uns, vieux, plus ou moins altérés en bouteille, les autres, jeunes et parfaitement sains. On élimine d'abord, par des cultures appropriées, les levûres et les mycodermes que l'on rencontre surtout dans les vins nouveaux et l'on ne garde que les bactéries et filaments vivant dans la masse du vin, où l'air n'arrive que très peu. Les cultures de ces organismes ainsi sélectionnés servent pour obtenir des colonies sur plaque de gélatine dont le dissolvant nutritif, qui était le liquide des cultures précédentes, contenait un peu de sucre et tous les éléments du vin; on évitait ainsi l'intervention des germes étrangers à ce liquide. Les colonies formées sur une même plaque par les microbes d'une culture déterminée semblent, actuellement, provenir toutes de genres identiques. Ces colonies ne liquéfient pas la gélatine, on peut les grouper en deux catégories d'après la place qu'elles occupent sur cette gélatine : 1° colonies disséminées dans la masse entière; 2° colonies placées exclusivement à la surface de la gélatine. Le premier groupe comprend des microbes plus particulièrement anaérobies, le second des aérobies plus ou moins facultatifs jusqu'aux aérobies stricts. Les microbes des vins amers appartiennent à ce dernier groupe, ceux des vins sains et tournés appartiennent indifféremment aux deux groupes. Le ferment *mannitique* se place dans le premier. Les propriétés de ces divers microbes ont été étudiées en les plaçant dans les conditions de la cuve de vendange; on les a ensemencés soit dans des moûts de raisin en pleine fermentation alcoolique, soit dans des vins conservés sucrés en arrêtant la fermentation par le chauffage, soit dans du moût de raisin dilué d'eau de levûre auquel cas on remplaçait l'air du milieu de culture par CO^2. Si on en excepte le microbe d'un seul vin amer assez vieux, tous les autres se sont multipliés abondamment dans ces conditions : l'un des plus actifs est le ferment mannitique. Ces divers ferments sont capables de provoquer une fermentation *mannitique* du sucre, avec dégagement de CO^2; le liquide contenait, en outre, de l'ac. lactique et de l'ac. acétique. Tous ces organismes, et le ferment mannitique lui-même, ne donnent plus de mannite quand la proportion du sucre descend au-dessous d'une certaine limite. Lorsqu'ils se développent en même temps que la levûre dans le moût de raisin, leurs effets dépendent de leur activité et de celle de la levûre. Quand celle-ci est gênée par la temp., ceux-là prennent le dessus et donnent des vins qui ont le caractère des vins mannités ou des vins à acidité volatile anormale. G. ANDRÉ.



Héliog. Dujardin — Imp. Ch. Wittmann

AIMÉ GIRARD
Membre de l'Institut
[illegible]

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

AIMÉ GIRARD

PAR

M. L. LINDET

La Société chimique a perdu, dans la personne d'Aimé Girard, celui qui fut son premier Président.

Dans une salle de café de la cour du Commerce, Arnaudon, Collinet et Ubaldini avaient, le 4 juin 1857, consacré l'intimité de leurs relations scientifiques, et justifié le but de leurs fréquentes réunions, en fondant la Société chimique de Paris. Nantie de ce titre, la jeune Société recruta des adhérents, et ce furent naturellement les jeunes qui répondirent à son appel : Wurtz, M. Berthelot, M. Friedel, Aimé Girard, Cloez, Barreswill, etc. Les réunions au café de la Cour du Commerce devenaient nombreuses, la Société grandissait; il lui fallait une organisation; on voulut un président, et Aimé Girard, que ses travaux avaient déjà fait connaître, fut, vers le milieu de l'année 1858, appelé à diriger les premiers débats; MM. Friedel et Riche étaient vice-présidents; il y avait secrétaire, vice-secrétaires, trésoriers, etc.... Cette solennité apparente n'enlevait rien de l'intimité et de la bonne humeur dont ceux qui assistèrent aux premières séances se rappellent encore. C'étaient des réunions d'amis et plus d'une discussion scientifique s'est évanouie dans la fumée d'une cigarette ou dans la mousse d'un verre de bière.

La présidence d'Aimé Girard sut attirer à la Société de nombreux adhérents, et si l'on consulte les premiers procès-verbaux on est étonné de voir que, du 3 novembre au 28 décembre 1858, la Société

reçut cinquante membres nouveaux : Beilsten, Decaux, Vée, Anthelme, Boutmy, Delaire, de Sénarmont, Guignet, Leblanc, Bouis, Cahours, Caventhou, Orfila, Pasteur, Sainte-Claire Deville, Verdeil, Grandeau, Hardy, Jules Regnauld, Troost, Terreil, etc. Fière de ses succès, la Société prit son essor ; elle voulut ne plus « rester une simple Société de jeunes gens », elle voulut « modifier l'esprit dont elle était animée en agrandissant le cercle de son activité scientifique ». Elle demanda un roi, et sur la proposition même d'Aimé Girard, elle nomma par acclamation, dans la séance du 28 décembre 1858, Dumas, membre et président de la Société chimique de Paris ; Pasteur et Cahours étaient vice-présidents, Wurtz secrétaire, Aimé Girard et Le Blanc, secrétaires-adjoints, Cloez, trésorier ; on élabora de nouveaux statuts, on conféra aux membres des diplômes parafés ; la Société devint Académie.

Cette évolution, dont la présidence d'Aimé Girard a été le début, a été plus féconde que certains esprits, ennemis du mandarinat, pourraient le croire. La Société a grandi, elle tient sa place dans l'Etat, à côté des grandes sociétés savantes ; elle a acquis l'estime des savants étrangers.

Cette évolution était d'ailleurs fatale ; elle a lieu dans toutes les sociétés où l'on compte des hommes de mérite ; les jeunes prennent de l'âge et finissent par s'imposer quand on ne les impose pas, et la société se réveille un beau jour avec une auréole qu'elle n'avait pas ambitionnée. N'est-ce pas parmi les savants qui se réunissaient chez le P. Mersenne et chez le maître des requêtes de Montmort que Colbert choisit ceux qui devaient créer l'Académie des Sciences ?

Aimé Girard a donc, le premier, fait tourner au nord et il endosse en partie la responsabilité de la nouvelle direction. Que ceux qui l'en critiquent se demandent ce que serait devenue la Société chimique, quels services elle aurait rendus à la science, à l'industrie si elle était restée au café de la cour du Commerce.

I

André Girard, issu d'une vieille famille bourguignonne, fils d'un notaire de Chalon-sur-Saône, acheta lui-même une charge de notaire à Paris, épousa une Franc-Comtoise, M[lle] Bouillier, qui lui donna, le 22 décembre 1830, un fils, Claude-Aimé Girard.

La science était peu vulgarisée à cette époque, et André Girard s'entendait mal à guider son fils vers les sciences, dont il ne devinait guère l'application. Mais, apportant au service du travail un

esprit méthodique et méticuleux, il sut inculquer à son fils les qualités d'exactitude et de précision que nous lui avons connues. « *Semper notare,* » disait Aimé Girard aux jeunes gens qui venaient de faire une observation, d'obtenir un résultat d'analyses.

Après avoir fait de solides études au lycée Louis-le-Grand, et pris ses grades universitaires, il se présenta à la limite d'âge et dans de mauvaises conditions de santé à l'École polytechnique. Son échec lui fut sensible ; que les déshérités des examens se consolent, il vaut autant mourir membre de l'Institut que général d'artillerie !

André Girard était assez embarrassé de la direction qu'il allait donner à son fils, quand un ami de la famille, M. Pichon, esprit ouvert à la science, grand admirateur et ami de Pelouze, conseilla de « faire d'Aimé un chimiste » et proposa de le présenter à Pelouze qui l'admettrait à son laboratoire. « Il faut, écrivait-il à André Girard, qu'il fasse du dessin linéaire, en écoutant les cours du Conservatoire, et avec cela qu'il suive les cours de physique et de chimie que M. Pelouze lui indiquera, un bon cours, fait à fond, de mécanique, de métallurgie, de géologie et de minéralogie ; Aimé sera dans deux ans, s'il travaille sérieusement, un ingénieur chimiste auquel on n'aura rien à apprendre. Que fera-t-il, avec cela, m'avez-vous dit ? Il pourra entrer comme chimiste dans l'usine de M. Kuhlmann. »

C'est devant cette assurance qu'Aimé Girard, en octobre 1850, débuta dans la carrière scientifique, comme il se plaisait à le raconter, en limant des bouchons au laboratoire de Pelouze.

Ce laboratoire était situé 26, rue Dauphine, et avait remplacé le laboratoire de la rue Guénégaud qu'illustrèrent Barreswill, Margueritte, Reiset, Glénard, Boudault, Cottereau, Mathieu-Plessis. Pelouze, qui avait la préoccupation de l'ensenseignement par la manipulation, l'avait installé à ses frais, et y admettait les jeunes débutants qui se destinaient à entrer dans l'industrie, comme ceux, qui, déjà instruits, poursuivaient des recherches originales. Alvaro-Reynoso, Claude Bernard, Vée, de Luca, M. Berthelot y avaient publié leurs premiers travaux. Barreswill dirigeait le laboratoire au moment où Aimé Girard commença ses études ; Pelletier, puis Moreau, le remplacèrent, et au départ de ce dernier (1854), ce fut à Aimé Girard que Pelouze confia la direction des vingt-cinq jeunes gens qui travaillaient rue Dauphine.

Ces fonctions qu'il ne quitta qu'en septembre 1857, au moment où Pelouze dut abandonner son entreprise devant les exigences de son propriétaire, cadraient bien avec ses aptitudes et ses goûts : il

y trouvait l'occasion d'apprendre et de professer. « Il me fallait, disait-il, me tenir toujours prêt à répondre à l'un, quelle est la température d'ébullition de la benzine; à l'autre, quel procédé il convient d'employer pour séparer le fer du manganèse. » Cette vie au milieu de tout un monde de jeunes manipulateurs convenait à sa gaieté naturelle, à son entrain au travail; ces qualités, il les avait jusqu'à ces dernières années, et ceux qui l'ont connu au laboratoire des Arts-et-Métiers ou à la ferme de Joinville se rappellent que, devant la besogne matérielle du laboratoire que des recherches scientifiques comportent, il était plus ardent que le plus jeune de ses préparateurs. Le temps passé au laboratoire devait être, pour lui, consacré à l'exécution des plans élaborés dans le cabinet. L'attention que l'on y devait prêter n'excluait pas quelques paroles de gaieté. Aussi, tandis qu'il aimait à s'isoler dans son cabinet, se trouvait-il dépaysé quand, au moment des vacances, le laboratoire était désert, et ne reprenait-il son entrain que lorsqu'il sentait la vie renaître autour de lui.

Ce besoin d'être entouré, ce désir d'aider de ses conseils ceux qui travaillaient à ses côtés, tout cela semble avoir été pris à l'école de Pelouze. J'ai retrouvé, dans les papiers d'Aimé Girard, une notice sur la vie de Pelouze qu'il adressait à Dumas, appelé à faire à l'Institut l'éloge de ce savant. Ceux qui ont été les élèves d'Aimé Girard ne sauront distinguer si les quelques lignes que je cite de cette notice se rapportent à Pelouze ou à lui : « Il quittait fréquemment la pièce qui lui servait de laboratoire particulier et faisait la ronde du laboratoire commun, interrogeant et conseillant un à un chacun de ses élèves... C'était sa joie d'échapper aux affaires pour venir humer l'air du laboratoire. Les remarques qu'il nous adressait se gravaient dans la tête avec une netteté ineffaçable ; des anecdotes, des bons mots qu'il répétait volontiers, étaient pour nous autant de moyens mnémotechniques. Près des analystes, il était d'une sévérité extrême ; un filtre mal fait, un verre malpropre attiraient au négligent une observation souvent narquoise, mais faite toujours avec bonhommie et avec intérêt. Si dans le résultat qu'on lui annonçait il apercevait une niaiserie, s'il s'agissait d'une réaction obscure, il devenait moqueur et nous n'avions pas besoin d'un long discours pour savoir qu'il fallait changer de route; mais en face d'une réaction élégante et précise, en face d'un produit bien cristallisé, sa figure s'illuminait, et il allait disant : « Voyez ce qu'un tel vient de faire. »

Semblable analogie entre la tenue du maître et celle de l'élève dans leur laboratoire ne saurait être méconnue. Il semble qu'Aimé

Girard vient de faire son propre éloge, tant il est vrai qu'on admire chez ceux qu'on aime les qualités qu'on leur ambitionne ou qu'instinctivement on leur a prises.

Les premiers travaux d'Aimé Girard sortirent du laboratoire de Pelouze ; l'élève s'acquittait vis-à-vis de son maître. Il n'avait pas vingt-deux ans quand il faisait paraître sa première note sur les combinaisons que le sesquioxyde d'uranium forme avec l'acide sulfureux et avec l'acide pyrophosphorique ; puis la seconde, relative à la préparation d'arsénites sesquibasiques de nickel, de cobalt et d'argent, au moyen des sels ammoniacaux ; ce travail le conduisit, une année plus tard, à la découverte d'un arsénite d'argent ammoniacal.

Aimé Girard fit, la même année, en 1853, une découverte d'un ordre plus élevé, qui devait attirer sur lui l'attention des hommes de science ; en réduisant l'acide picrique par le sulfhydrate d'ammoniaque, il obtint le dinitramidophénol $C^6H^2(AzO^2)^2AzH^2OH$, qu'il nomma acide picramique, et que Wœhler, qui l'obtint en présence du protochlorure de fer, désigna sous le nom d'acide nitrohématique. Aimé Girard démontra, en 1856, l'identité des deux acides.

En 1856 également, Aimé Girard tenta d'obtenir une matière organique ternaire en faisant agir l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone. Il aboutit à la production du trisulfométhylène $C^3H^6S^3$, et comme conséquence à celle du trioxyméthylène $C^3H^6O^3$, de Bouttlerow (triméthanal). Plus tard, en 1870, il publia les combinaisons que le trisulfométhylène forme avec le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent.

Jusque-là les préoccupations scientifiques d'Aimé Girard s'étaient confinées dans le domaine de la chimie pure. L'Exposition de 1855 lui fit lever les yeux vers l'industrie ; chargé par un journal (le *Globe industriel et artistique)* de rendre compte du développement pris par les arts chimiques, céramique, verrerie, photographie, produits chimiques, il s'assimila avec une prodigieuse facilité des questions nouvelles pour lui et présenta aux lecteurs, avec une témérité que seule la jeunesse donne, un tableau exact de l'industrie chimique en 1855, qu'il a reproduit dans un livre, très rare aujourd'hui.

En outre, et dès 1852 jusqu'à 1857, Aimé Girard fit, dans le journal *la Patrie*, les comptes rendus de la Société d'encouragement à l'Industrie nationale.

J'ai cité ces deux faits parce que je considère qu'ils n'ont pas été

étrangers à l'orientation industrielle qu'Aimé Girard a, dès cette époque, donné à ses travaux.

La première trace scientifique de cette orientation apparaît avec la publication de recherches faites en commun, de 1855 à 1864, avec son ami M. Davanne, sur la photographie. Aimé Girard avait compris quels services la science, l'art et l'agrément allaient pouvoir demander à cet art nouveau. Toutes les opérations, alors si délicates, du salage, de la sensibilisation, du fixage, du virage, furent étudiées scientifiquement par les deux collaborateurs; les causes d'insuccès si fréquentes furent expliquées, et purent dès lors être évitées; le photographe fut en outre mis à même de revivifier les épreuves altérées, il apprit à récupérer l'argent et l'or de ses résidus.

L'habileté qu'Aimé Girard avait acquise dans l'art photographique lui valut la mission d'aller en 1860, avec le capitaine Laussedat, aujourd'hui membre de l'Institut, faire l'observation chronophotographique de la fameuse éclipse solaire du 18 juillet.

Préoccupé par d'autres travaux, et je puis le dire, attristé de voir que ses recherches n'avaient pas été appréciées du monde savant, il se contenta de suivre les progrès réalisés chaque jour en photographie et renonça à les provoquer. Il n'abandonna pas cependant l'art de sa jeunesse, et plus tard, quand il eut besoin de montrer à ses auditeurs des coupes de végétaux, des amidons, des fibres, des levures, des mycodermes, ou d'autres organismes, il eut recours à la photographie microscopique, et à la projection de l'épreuve obtenue. L'appareil imaginé par Aimé Girard a servi de modèle à ceux que l'on construit aujourd'hui.

II

Quand le laboratoire de Pelouze fut fermé, Aimé Girard entra au laboratoire de Dumas, à la Sorbonne, qu'il quitta six mois après pour prendre les fonctions de conservateur des collections de chimie et de minéralogie à l'Ecole polytechnique (5 mars 1858), en remplacement de Munier.

C'est à ce titre qu'il fut appelé à s'occuper des manipulations des élèves; il retrouvait dans ce travail en commun les joies qu'il avait connues au laboratoire de Pelouze. Il s'acquitta d'une façon si remarquable de ses fonctions, et sut si bien attirer la sympathie de ses chefs que, le 17 avril 1862, il fut nommé répétiteur supplémentaire, et le 18 juin 1864, répétiteur adjoint du cours de chimie, professé par Regnault.

D'autre part, le Dr Gervais (de Caen), qui dirigeait avec une haute autorité l'Ecole supérieure du commerce, créa à cette école un cours de chimie et le confia à Aimé Girard. L'Ecole supérieure du commerce qui, à cette époque, constituait, entre les mains de la famille de Blanqui, une entreprise privée, traversait une période de grande prospérité.

A la mort de Gervais (1867), la suppression de l'Ecole fut presque décidée; Aimé Girard, craignant de voir l'œuvre de celui qu'il affectionnait disparaître, accepta les fonctions de directeur intérimaire, et deux ans plus tard il obtint de la Chambre de commerce de Paris qu'elle prît la direction effective de cette Ecole.

Aimé Girard avait conservé le meilleur souvenir de son passage à l'Ecole du commerce. Son cours de chimie générale et d'analyse chimique, qu'il soignait dans ses moindres détails, lui avait donné l'occasion si recherchée de professer. La direction qu'il avait acceptée dans des circonstances particulièrement délicates, cette négociation qu'il avait habilement conduite, l'avaient mis aux prises avec les difficultés des affaires et lui avait permis de regarder de plus près l'humanité. Enfin, il avait trouvé en Gervais (de Caen) un maître et un guide. D'une volonté qui ne connaissait pas d'obstacles, d'une tenue austère, Gervais (de Caen) sut exercer sur Aimé Girard un réelle impression, dont celui-ci ne chercha jamais à secouer le souvenir et à laquelle, au contraire, il attribuait en partie l'évolution de son caractère.

A la même époque, il rencontra Foucault, et celui-ci ne contribua pas moins que Gervais (de Caen) à préparer Aimé Girard aux luttes de la vie. Foucault avait apprécié les articles d'Aimé Girard dans *la Patrie* et n'avait pas hésité à lui demander de le suppléer au *Journal des Débats* dans la chronique scientifique. Mais Foucault n'abandonnait pas pour cela le journal et exigeait un contrôle incessant; il se montrait, pour le fonds comme pour la forme, un juge sévère mais paternel, critiquait que dans un même article où Aimé Girard parlait à la fois de Ch. Sainte-Claire Deville et de Pasteur il donnât « plus d'importance aux éternuements du Vésuve qu'aux théories du bon vinaigre », proposait de substituer un adjectif à un autre, préférait telle tournure de phrase à telle autre. « Vous êtes satisfait de cette phrase, disait Foucault? Eh bien, effacez-la, c'est quelle est mauvaise. » Quelquefois Foucault se fâchait, trouvait l'article « impossible » et se montrait « bien affecté ». Mais d'autres fois, sa satisfaction éclatait. « Qui a fait cet article? écrivait-il à Aimé Girard; quel qu'il soit, je le déclare rédacteur au *Journal des Débats*. »

Aimé Girard reconnaissait que cette rigueur lui avait été profitable, elle lui avait appris à être sévère vis-à-vis de son style et que de fois l'ai-je entendu dire, à lui-même ou à d'autres : « Foucault ne m'aurait pas laissé passer ça! » C'est là d'ailleurs une preuve de haute intelligence que de se laisser convaincre par les conseils de ceux qui vous veulent du bien. « Si je fais, disait Aimé Girard, une observation à un imbécile, il se froisse, s'en va et j'en suis débarrassé ; si c'est un homme intelligent, il m'écoute et m'en sera plus tard reconnaissant. »

Les nouvelles fonctions qu'il venait d'accepter, tant à l'Ecole polytechnique qu'à l'Ecole supérieure du commerce, ne sollicitaient guère Aimé Girard à abandonner les recherches de chimie pure, et en effet ce fut dans le laboratoire de l'Ecole polytechnique qu'il réalisa les remarquables travaux de chimie organique qui lui valurent, en 1874, le prix Jecker.

Après avoir, avec Cloez, signalé la présence du chlore et du soufre dans le caoutchouc naturel de Para, de Java, etc... (1860); avoir indiqué un procédé pour doser l'acide phosphorique dans les phosphates chargés de fer et d'alumine, procédé auquel la pratique des laboratoires a substitué depuis le procédé au citrate d'ammoniaque (1862) ; avoir étudié la nature des dépôts formés dans les chaudières d'évaporation du vesou de la canne ; avoir étudié la solubilité dans l'alcool des sulfates alcalins et alcalino-terreux (1864), il découvrit dans la sève des laits du caoutchouc du Gabon, appelé *N'Dambo*, un principe sucré nouveau, cristallisable, inactif à la lumière polarisée, fusible à 205°, volatil, auquel il a donné la formule $C^8H^{16}O^6 + 3H^2O$; il montra, en le traitant par l'acide iodhydrique, qu'il renferme un groupe méthyle [on admet aujourd'hui qu'il en renferme deux : $C^6H^{10}O^4(O.CH^3)^2$] et qu'il fournit un sucre $C^6H^{12}O^6$, qu'Aimé Girard a appelé le *dambose* et que M. Maquenne a récemment identifié avec l'inosite inactive. Plus tard, en 1871, Aimé Girard rencontrait, dans le caoutchouc de Bornéo, l'éther monométhylé de cette même inosite (Bornéo-dambose) $C^6H^{11}O^5.OCH^3$, qu'il a appelé *bornésite;* puis en 1874, dans le caoutchouc de Madagascar, l'éther monométhylé de l'inosite active ou β-inosite (Matézo-dambose) auquel il a donné le nom de *matézite.*

En 1869, il obtint, dans l'oxydation du pyrogallol par le permanganate de potasse, une matière rouge, qui se sublime vers 200° en aiguilles brillantes et à laquelle il a donné le nom de *purpurogalline*

Aimé Girard n'abandonna pas toutefois la chimie appliquée vers laquelle il avait, dès le début de sa carrière, tourné ses regards.

Les relations affectueuses qui s'étaient établies entre Barreswill et lui ne pouvaient qu'accentuer cette tendance, et en 1855, les deux amis décidèrent de publier un dictionnaire de chimie industrielle. Ils surent grouper autour d'eux des collaborateurs tels que Berthelot, de Lucas, Liébig, Riche, Balard, Bouilhet, Davanne, Decaux, Dubrunfaut, Girardin, Hervé-Mangon, Poggiale, Sainte-Claire Deville, Troost, Salvétat, etc. Le dictionnaire ne fut terminé qu'en 1864; les noms que je viens de citer font l'éloge de l'ouvrage, et j'ajoute que la pondération entre les différents chapitres a été parfaitement observée par ceux qui avaient la direction de cette publication; mais la chimie industrielle a, depuis cette époque, subi tant de transformations que nombre d'articles ne sont intéressants aujourd'hui qu'au point de vue documentaire.

Diverses missions, qui lui furent confiées, devaient encore augmenter, chez Aimé Girard, le désir qu'il avait de se consacrer à la chimie industrielle. Membre du jury de l'Exposition de Londres (1862), de l'Exposition internationale de Porto (1865), de l'Exposition universelle de Paris (1867), de l'Exposition d'Amsterdam (1869), il rapporta de chacune de ces expositions des connaissances nouvelles, et surtout cette conviction que la science s'ennoblit au lieu de s'abaisser, en s'attaquant aux problèmes industriels et agricoles; car elle acquiert l'estime et la reconnaissance de ceux qu'elle enrichit.

III

En 1871 commence la dernière et la plus belle période de la vie d'Aimé Girard; au lendemain du siège de Paris, après avoir vaillamment rempli son devoir comme inspecteur en chef du service des torpilles et fougasses, il allait reprendre ses fonctions à l'Ecole polytechnique quand Payen mourut. La chaire de chimie industrielle, au Conservatoire des arts et métiers, devenait vacante. L'ambition d'Aimé Girard allait être satisfaite. De longue date il avait su se ménager des attaches et des amitiés dans l'industrie; il sentait que, plus que tout autre, il pourrait faire profiter le grand public de ce qu'il avait appris. Il aimait professer; il allait avoir un laboratoire où il pourrait faire pour les jeunes gens ce que Pelouze avait fait pour lui. Aucune chaire ne pouvait mieux convenir à ses connaissances et à son talent. Le conseil des professeurs le comprit et le préféra à ses concurrents, parmi lesquels cependant figurait un des savants les plus estimés, et Aimé Girard fut nommé, le 5 septembre 1871, professeur au Conservatoire des arts et métiers.

En 1876, la compétence d'Aimé Girard dans toutes les questions industrielles s'imposait et, quand le ministre de l'Agriculture, M. Teisserenc de Bort, réorganisa à Paris, l'Institut national agronomique de Versailles, il pria Aimé Girard d'y professer la technologie agricole (9 août 1876).

C'est donc dans ces deux chaires du Conservatoire des arts et métiers et de l'Institut national agronomique qu'il eut la satisfaction de professer, soignant sa parole comme il soignait son style, conservant même la tradition de la période oratoire qu'il admirait chez Dumas, préoccupé d'intéresser et d'instruire ses auditeurs en les tenant sous le charme de sa parole élégante; il fut un des professeurs les mieux appréciés. Mais ceux qui ne l'ont pas approché et qui se contentaient de jouir des résultats acquis, ne peuvent se douter des efforts que chaque leçon avait demandés pour sa préparation ; ces phrases qui semblaient sortir sans efforts, ces démonstrations de faits ou d'appareils qui semblaient si simples à comprendre, ces aperçus sur la situation économique d'une industrie, découlant naturellement des considérations qui les avaient précédés, tout cela était étudié avec une minutie que seuls ceux qui n'ont pas été appelés à enseigner pourraient juger excessive. Rien n'était laissé au hasard ; les expériences nombreuses, qui lui permettaient d'intéresser et de reposer ses auditeurs, étaient répétées d'avance, si simples qu'elles fussent. « Il faut, disait-il à ses préparateurs, s'assurer que les allumettes prennent et que la carafe coule. »

Mais ce qui me paraît le plus intéressant à signaler dans sa carrière de professeur, c'est sa préoccupation d'apporter à ses auditeurs des chiffres d'analyse, obtenus par lui, des théories reposant sur des expériences personnelles; car cette préoccupation a été l'instigatrice de ses travaux; et cela est si vrai, qu'on l'a vu, à partir de 1876, au moment où il abordait la chaire de l'Institut agronomique, donner une nouvelle orientation à ses recherches. Ce ne sont plus les marais salants, le papier, le caoutchouc, la bière qui le préoccupent exclusivement; ses recherches visent, malgré lui, l'industrie agricole et l'agriculture, et se portent sur les blés, les farines, les betteraves, les pommes de terre et les raisins.

Ce fut également la préoccupation de prendre continuellement contact avec l'industrie et l'agriculture qui lui fit accepter les fonctions de membres du jury, de rapporteur, de président des différentes expositions qui furent réalisées depuis 1871 (Londres, 1872; Vienne, 1873; Paris, 1878; Moscou, 1891; Paris, 1889 et 1900).

Mais sa compétence, son activité, son jugement en matière industrielle furent tels qu'il donna à tous ceux qui l'entourèrent plus qu'il ne reçut d'eux. Aussi toutes les sociétés, toutes les commissions officielles l'appelèrent à elles, le Comité consultatif des arts et manufactures (1877), le Comité des travaux historiques et scientifiques (1877), la Société nationale d'agriculture (1882), le Comité consultatif des stations agronomiques (1885), la Commission des valeurs en douane (1886), la Société d'encouragement à l'industrie nationale qui, en 1890, le nomma secrétaire perpétuel en remplacement de M. Péligot, le Conseil supérieur de l'agriculture (1893), etc.

Dans toutes ces sociétés, toutes ces commissions, il se donnait tout entier, faisant de fréquentes communications à la Société d'agriculture, de remarquables rapports au Comité consultatif, de volumineux comptes rendus aux Expositions, et son temps était si remarquablement organisé, sa puissance de travail était telle, que ses occupations multiples n'ont pas retenti sur la publication de ses recherches.

Ce furent tout d'abord des recherches provoquées par les observations qu'il était appelé à faire au cours de ses missions. En 1867, rapporteur de la classe de Céramique à l'Exposition universelle, il avait fait connaître deux procédés pratiques, l'un pour reconnaître la dureté de la couverte des faïences fines, l'autre pour en mesurer la porosité.

Déjà également, en 1865, quittant l'Exposition de Porto pour aller visiter les marais salants de Sétubal, il avait remarqué la singulière façon dont les sauniers travaillent; ils n'évacuent jamais les eaux-mères magnésiennes, et cependant leurs sels sont très purs. Aimé Girard, en 1872, donna de cette méthode une explication élégante ; au fond du marais se trouve un feutre de conferves qui dialyse vers le sol les sels magnésiens. Il présenta cette remarque, encadrée dans une étude complète de l'industrie saunière au Portugal.

Rapporteur de la classe du Papier à l'Exposition de Londres (1872), il appela l'attention des fabricants sur les avantages que comporte l'addition, aux pâtes de chiffons, de la pâte de sparte et de la pâte de bois décreusée à la soude. Il signala les inconvénients que présente la charge des papiers en matières minérales ou en bois moulu. Il indiqua qu'il suffit, pour reconnaître la présence du bois moulu, de mouiller le papier avec de l'acide sulfurique. Il conseilla l'emploi du dynamomètre pour mesurer la résistance du papier.

Plus tard, en 1875, il étudia de plus près les différentes fibres qui entrent dans la confection du papier, définit les qualités qu'elles doivent offrir pour être *papetières* et montra les transformations que font subir aux fibres les différents engins de la fabrication.

C'est évidemment l'étude qu'il fit à ce moment des fibres végétales qui l'engagea à rechercher la cause de la friabilité du vieux linge, des vieilles cordes, etc. (1875-1879). Il vit que la cellulose, sous l'influence de certains réactifs, même faibles, fixe une molécule d'eau ; se transforme en *hydrocellulose* et devient friable. L'hydrocellulose, comme la cellulose, forme une série de composés nitrés, d'autant plus solubles dans le mélange d'alcool et d'éther qu'ils sont moins explosifs. Le pyroxyle d'hydrocellulose peut être broyé, comprimé dans un tube et produire, à volume égal, des effets explosifs plus considérables que le pyroxyle ordinaire.

Rapporteur, à l'Exposition de Vienne (1873), de la classe de la Brasserie, il publia une remarquable étude sur la fabrication des bières basses, que nos brasseurs ne connaissaient guère en France à cette époque, malgré les travaux théoriques de Pasteur.

Voici maintenant un travail dont les premiers résultats étaient certainement destinés aux auditeurs du Conservatoire des arts et métiers. Avec son préparateur, H. Morin, il entreprit d'analyser les pyrites du Rhône (Chessy et Saint-Bel), du Gard (Saint-Julien, Saint-Florent, etc.), de l'Ardèche (Soyons), et de les comparer, non seulement sous le rapport de la teneur en soufre, mais aussi sous le rapport de la teneur en carbonate et en fluorure de calcium, en arsenic, etc., aux pyrites belges, norvégiennes, espagnoles etc. (1875).

Au moment où l'emploi du saccharimètre allait devenir la base de l'impôt et par conséquent des transactions commerciales (1875), Aimé Girard crut devoir, en collaboration avec M. de Luynes, déterminer, d'une façon plus rigoureuse qu'on ne l'avait fait jusque-là, le pouvoir rotatoire du saccharose et en déduire le *poids normal*, c'est-à-dire le poids de sucre qui, chimiquement pur, dissous dans 100 centimètres cubes, donne une rotation de 100° saccharimétrique. Les chiffres déterminés par ces savants ($\alpha_D = 67°18'$, et poids normal $= 16^{gr},19$) ont été, en France, obligatoires depuis 1875. Mais la construction des saccharimètres s'est, dans ces dernières années singulièrement améliorée ; aussi MM. Aimé Girard et de Luynes s'étaient-ils, l'année dernière, proposé de vérifier leurs chiffres de 1875. Le travail commencé en commun, vient d'être achevé par M. de Luynes.

L'étude optique qu'il avait faite du saccharose engagea Aimé

Girard à rechercher, en collaboration avec Laborde, si les sucres réducteurs contenus dans les mélasses exercent une influence sur l'observation saccharimétrique (1876). Aimé Girard montra, en outre, que le sucre réducteur formé au cours du raffinage provient de l'action de l'acide glucique sur le saccharose (1876). Enfin, il décrit un procédé de dosage des sucres réducteurs qui rend de grands services, principalement dans l'analyse des mélasses colorées, et qui consiste à recueillir l'oxydule de cuivre, déposé de la liqueur cupropotassique, et à le peser à l'état de cuivre réduit par l'hydrogène (1877).

Vers la même époque, Aimé Girard entreprit une étude sur la composition des laits de caoutchouc et sur leur coagulation ; il vit que l'on peut, par un barattage et en chauffant légèrement le liquide, amener la soudure des globules; mais les difficultés qu'il a eues à se procurer des laits non coagulés ont retardé la publication de ces résultats dont l'auteur de cette notice vient de rendre compte à la Société.

La chaire de l'Institut agronomique avait, comme celle du Conservatoire, ses exigences; Aimé Girard s'aperçut bien vite que les documents sur lesquels il était obligé d'établir son cours présentaient bien des lacunes, et ses travaux furent dirigés dès lors vers l'industrie agricole.

En 1882, l'insuffisance des récoltes de raisins avait engagé plusieurs vignerons à fabriquer des vins de marcs ou vins de deuxième cuvée. Aimé Girard montra le parti que l'œnologie pouvait tirer de cette pratique; les seconds vins, surtout si l'on a soin d'ajouter l'eau sucrée sur les marcs simplement décuvés, renferment la moitié et quelquefois les deux tiers des éléments dissous dans les premiers.

Arrêté au milieu de ce travail par un manque de confiance dans les procédés proposés jusque-là pour doser le tannin, il imagina de fixer ce tannin sur des boyaux de mouton (cordes harmoniques) et d'estimer la teneur en composés tanniques d'après l'augmentation du poids de la matière sèche (1882). En 1895, à propos de recherches nouvelles sur les raisins, faites en collaboration avec M. Lindet, il reétudia le procédé et y apporta quelques légères modifications susceptibles de lui donner une plus grande exactitude.

En 1883, au moment où Pasteur étudiait la bactéridie charbonneuse à la ferme de Joinville, Aimé Girard fut frappé des dangers que peut occasionner l'enfouissement des animaux morts de maladies contagieuses. Il proposa de dissoudre le corps de ces animaux,

sans même le dépecer, dans l'acide sulfurique froid et d'utiliser cet acide sulfurique azoté à la fabrication du superphosphate. Aimé Girard a eu la satisfaction de voir que ce procédé avait été, comme il l'avait prévu, adopté par l'équarrissage. A Genève, à Marseille, à Roanne, à Grenoble, etc., le procédé Aimé Girard est appliqué industriellement et rend, au point de vue hygiénique, de grands services aux municipalités.

L'étude du blé, de la mouture et de ses produits, est une de celles qui, pour Aimé Girard, ont présenté le plus d'intérêt et auxquelles il s'est consacré avec le plus de satisfaction. Son travail sur la composition et la valeur alimentaire des diverses parties du grain de blé publié en 1884, sut établir aux yeux de tous sa compétence, et dès lors, il n'y a pas eu de questions scientifiques ou administratives, relatives au blé, à la farine ou au pain, à la solution desquelles Aimé Girard ne soit pas intervenu.

La publication des recherches auxquelles je viens de faire allusion, et qui ont demandé plusieurs années de travail, eut un retentissement d'autant plus grand que la meunerie française, soucieuse, devant la concurrence étrangère, d'améliorer son outillage, hésitait à ce moment à adopter les moulins à cylindres métalliques qui décortiquent mieux le grain que les meules, séparent mieux l'enveloppe et le germe. Or, Aimé Girard, après avoir déterminé la proportion de chacun des téguments du grain, en avoir étudié la composition chimique, montrait que l'enveloppe et le germe, qui ne peuvent être assimilés par le tube digestif de l'homme, qui, du fait de la céréaline, rendent le pain bis, doivent être rejetés des produits de la mouture.

Un grand mouvement se produisit alors ; la Chambre syndicale des grains et farines organisa, sous les auspices du gouvernement, un concours (1884), auquel elle convia les constructeurs d'appareils et d'engins nouveaux. Elle remit à chacun d'eux une même quantités de blés identiques et ce fut Aimé Girard à qui le ministère de l'Agriculture confia la mission de juger le concours par l'examen des farines obtenues chez chacun des concurrents. La supériorité des farines produites au moyen des cylindres s'affirma nettement ; celles-ci renfermaient moins de particules de son et de germe que les farines de meules, et produisaient, comme l'expérience, entre les mains de M. Lucas, l'a montré, des pains mieux levés et plus blancs.

C'est précisément pour se rendre compte de l'importance relative des débris d'enveloppes dans ces différentes farines, qu'il imagina un procédé qui, faisant disparaître successivement le gluten et

l'amidon, concentre les débris sous un petit volume, permet de les compter au microscope et d'estimer même, d'après leur nature, les inconvénients qu'ils présentent pour la panification. Ce procédé n'a été publié qu'en 1895, au moment où Aimé Girard fut appelé par M. le ministre du Commerce, à diriger la commission chargée de fixer les nouveaux *types de farine* pour l'apurement des comptes d'admission temporaire.

Il profita en effet des expériences de mouture de blé dur et de blé tendre, qui avaient été, sous les yeux de la commission (1895), faites dans trois moulins distincts, pour soumettre à l'analyse les différents produits du broyage du blé, pris sous leur poids proportionnel. Il montra qu'il existe, entre les rendements de 60 à 65 0/0, un point limitatif de la mouture en farine propre à la panification; Les farines bises, au delà de ces rendements sont plus acides et plus grasses, plus chargées de débris.

Elles sont cependant plus riches en gluten, puisqu'elles représentent le produit moulu de la partie de l'amande qui avoisine l'enveloppe, mais si l'on calcule, comme l'a fait Aimé Girard en 1896, à propos d'une campagne de presse pour l'adoption du *pain complet*, l'enrichissement en gluten que l'addition de ces farines produit dans le mélange des farines blanches, on voit que cet enrichissement est insignifiant et qu'il ne compense pas la mauvaise qualité des pains fabriqués. Et même, étant donné que les farines bises retiennent à la panification plus d'eau que les farines blanches, on se trouve avoir avec les premières un pain moins nourrissant qu'avec les secondes.

Les avantages que l'on attribue à la présence d'une forte proportion de phosphates dans les farines bises sont moins discutables; mais Aimé Girard a fait remarquer que l'on trouve, dans les rations d'aliments variés que prennent les ouvriers les moins fortunés, une quantité d'acide phosphorique bien supérieure à celle que les physiologistes considèrent comme nécessaire à notre alimentation.

Enfin, en 1895, Aimé Girard, frappé de l'infériorité de certains blés français vis à vis des blés étrangers, entreprit avec M. Fleurent, professeur suppléant au Conservatoire des arts et métiers, un travail d'ensemble sur la composition des blés de France, qui sera, par les soins de son collaborateur, publié prochainement.

Aimé Girard a fait connaître, en 1897, la méthode d'analyse adoptée pour l'analyse de ces blés, en posant tout d'abord ce principe que l'analyse doit être précédée d'une mouture rationnelle et d'un blutage à 70 0/0 et qu'il convient d'étudier séparément les farines, destinées à l'alimentation humaine, et les issues, destinées à l'ali-

mentation animale. — Les farines sont épuisées à l'eau glacée pour éviter que les principes solubles n'augmentent par saccharification. L'amidon, séparé mécaniquement du gluten, est pesé sec après essorage; le gluten est séparé en gliadine et gluténine. — Les *issues* sont soumises à un frottement prolongé, au sein de l'eau glacée, pour détacher l'amidon et le gluten de l'enveloppe proprement dite, etc.

En revenant un peu en arrière, nous retrouvons des travaux exclusivement consacrés à la panification. En 1885, Aimé Girard a montré que la fermentation panaire normale est une fermentation alcoolique, et que l'on peut, d'une pâte *poussée*, extraire l'acide carbonique et l'alcool, fournis par la levure.

Plus tard, en 1893, en faisant usage de thermomètres à maxima, il put mesurer la température qu'atteint la pâte dans le four du boulanger, et démontra que, toujours supérieure à 100°, elle garantit l'innocuité des eaux employées au pétrissage.

L'occasion ne s'était pas encore présentée pour Aimé Girard de « s'installer aux champs, dans le vaste laboratoire de l'agriculteur », comme le disait sur sa tombe M. Schlœsing. Cette occasion, il la suscita, en entreprenant ses recherches sur les betteraves, et dès lors, les problèmes culturaux se présentèrent nombreux à son esprit : l'amélioration de la culture de la pomme de terre, l'alimentation du bétail, la désinfection du sol, etc.

Pendant six années consécutives (1881-1887), il suivit, à Joinville-le-Pont, le développement progressif de la betterave à sucre, se proposant d'étudier, aux différentes phases de sa végétation, non seulement la souche de cette plante sucrée, mais encore son appareil aérien et son appareil radiculaire. Il fit élever un terre-plein de 2 mètres de hauteur, qu'il ensemença de betteraves, et dans lequel il vint chercher, à époques fixes, les sujets moyens qu'il réservait à l'analyse. Les betteraves étaient suspendues, et à l'aide d'un jet d'eau, on démolissait la terre qui tenait prisonnières les radicelles.

Il a montré qu'à toute époque de son développement, la quantité de matières étrangères au sucre, solubles et insolubles contenues dans la souche, forme un nombre constant. Au fur et à mesure que celle-ci s'enrichit en sucre, elle devient plus sèche, et un jeu de variations intéressantes s'établit entre le sucre et l'eau, quelle que soit l'humidité ou la sécheresse atmosphériques. Depuis la levée jusqu'au 15 juillet, la betterave s'organise et grossit, puis à partir

de cette époque, elle accumule du sucre, d'autant plus rapidement qu'elle approche davantage de la maturité.

L'étude du développement progressif de l'appareil foliacé, dont la teneur en matières fixes autres que le sucre varie peu, même sous l'influence de l'humidité et de la sécheresse, devait conduire Aimé Girard à rechercher le mécanisme de la formation du sucre, à définir la saccharogénie.

Des expériences élégantes et des observations nombreuses l'ont amené à conclure que le saccharose prend naissance directement dans le limbe des feuilles, sous l'influence de la lumière solaire; par une journée lumineuse, les feuilles d'une seule betterave peuvent en élaborer 2 et 3 grammes. Souvent les pétioles ne suffisent pas pour transporter dans la souche le sucre formé dans la feuille, et c'est la nuit, au moment où la faculté saccharogénique des limbes s'arrête, que l'émigration continue.

Grâce aux dispositions spéciales adoptées, Aimé Girard a pu montrer que le pivot et les radicelles s'enfoncent en terre à plus de 2 mètres, et il en a conclu à la nécessité des labours profonds. La surface des radicelles est équivalente à celle de la souche.

C'est à propos de cette étude qu'Aimé Girard a imaginé un procédé ingénieux, qui permet de mesurer avec une exactitude suffisante la surface des parties souterraines des plantes; ce procédé consiste à enrober de fleur de soufre, dans des conditions précises, les radicelles légèrement mouillées, à éliminer le soufre par un lavage, à recueillir celui-ci et à le peser.

En 1884, Aimé Girard observa un dépérissement caractéristique des betteraves cultivées à Joinville-le-Pont; il reconnut que ce dépérissement était imputable à l'invasion des radicelles par une variété d'helminthes, connus sous le nom de nématodes (*Hétérodera Schachtii*), et dont on n'avait pas encore signalé la présence en France. Il constata l'apparition du fléau dans un grand nombre de localités, et signala le danger qui menaçait la culture. Il vit que les faibles doses de sulfure de carbone ne suffisent pas à arrêter la propagation des nématodes, mais que des doses massives, au contraire, sont alors d'une efficacité complète, quand il s'agit d'attaquer, au milieu des champs, de petites surfaces sur lesquelles le dépérissement des betteraves annonce l'apparition du parasite.

C'est cette efficacité du sulfure de carbone vis-à-vis des nématodes qui engagea Aimé Girard à rechercher si ce même sulfure, employé à la dose massive de 3,000 kilogrammes à l'hectare, ne débarrasserait pas assez complètement le sol de lombrics, d'in-

sectes, etc., pour augmenter l'importance des récoltes. Les essais faits de 1887 à 1892 confirmèrent cette hypothèse.

La même année, l'attention d'Aimé Girard fut attirée par un autre parasite, un cryptogamme, le *peronospora Schachtii*, qui s'attaque aux feuilles de betteraves. Frappé de l'analogie que présente ce peronospora avec le *mildew*, il essaya de le combattre au moyen de la bouillie cuivrique, et obtint des résultats indiscutables.

Le point de départ des travaux d'Aimé Girard, aujourd'hui classiques, sur les pommes de terre, fut modeste, ainsi qu'il se plaisait à le rappeler. Il voulait présenter, à son cours de l'Institut agronomique, les échantillons de diverses variétés de pommes de terre, et las de les demander, comme il le faisait chaque année, à un cultivateur ami, il résolut de les produire lui-même, à Joinville. Il constata alors la supériorité que présentaient certaines espèces, sous le double rapport du rendement et de la richesse en fécule; il observa que l'on pouvait améliorer la culture de la pomme de terre et obtenir les mêmes résultats agricoles qu'en Allemagne.

Après avoir étudié, comme il l'avait fait pour la betterave, le développement progressif de la pomme de terre, après avoir imaginé un procédé pour le dosage de la fécule, procédé qui repose sur la quantité d'iode que cette fécule peut, dans certaines conditions, absorber, après avoir enfin, en collaboration avec M. Fleurent, contrôlé la méthode qui consiste à estimer la teneur en fécule des pommes de terre d'après leur densité, et avoir, avec lui, imaginé un *féculomètre*, Aimé Girard se mit résolument à aborder le problème qui le préoccupait.

Pendant quatre années consécutives, tant à Clichy-sous-Bois qu'à Joinville-le-Pont, Aimé Girard pratiqua les procédés culturaux, dont progressivement il avait reconnu l'influence sur les rendements, et en 1889, puis en 1891, il fit paraître, sous le titre de *Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle*, un véritable catéchisme du cultivateur de tubercules.

La profondeur des labours doit assurer le développement libre des radicelles. — Les engrais doivent être appropriés au terrain, et surtout aux exigences de la plante en matières fertilisantes, question sur laquelle il est revenu en 1897, en définissant ces exigences d'une façon plus précise qu'il n'avait pu le faire jusque-là. — L'espace qui sépare les poquets doit être régulièrement déterminé. — La plantation gagne à être hâtive. — La pratique qui consiste à sectionner les tubercules de plant, de façon à économiser la semence, doit être écartée; elle diminue d'une façon con-

sidérable, de 20 à 30 0/0, le rendement à l'hectare; à peine si en réunissant les deux moitiés d'un tubercule coupé, on obtient le même rendement qu'en plantant le tubercule entier; cette pratique est chez nos cultivateurs tellement courante, qu'il fallut pour convaincre quelques-uns d'entre eux de nouvelles expériences qu'Aimé Girard publia en 1894 et 1896. — On ne doit pas choisir comme tubercules de plant, les petits, dont la puissance productive est évidemment considérable par rapport à leur poids, mais n'est pas encore suffisamment élevée pour donner une récolte semblable à celle que donnent les tubercules moyens. Les gros tubercules ne fournissent pas un rendement notablement supérieur à ces tubercules moyens, et, pour économiser le poids de la semence, ce sont ceux-ci que l'on doit préférer. — La sélection peut être faite aisément, en considérant, d'une part, que les tubercules conservent leurs qualités de reproduction intactes dans toute leur descendance, et que tout tubercule provenant d'un pied à grosse récolte fournit une récolte abondante, et inversement; en considérant d'autre part que le développement de l'appareil foliacé est toujours en rapport avec l'abondance de la récolte que prépare chaque pied, et que l'on peut par conséquent marquer sur le champ les poquets qui se présentent forts et vigoureux. — La sélection ne peut être faite ni en choisissant les tubercules les plus lourds ni, comme Aimé Girard l'a montré plus tard (1893), en se basant sur la richesse des tubercules en fécule.

Désirant faire profiter la culture française des résultats acquis, Aimé Girard distribua les semences obtenues à Joinville entre les mains de ceux qu'il a appelés « ses collaborateurs » et obligea ceux-ci à employer ses méthodes de culture; le nombre de ces collaborateurs qui était de 40 en 1889, augmenta chaque année, s'éleva à 100 en 1890, à 350 en 1891, à 600 en 1892, couvrant de leurs champs d'expériences plus de 600 hectares de culture française. Continuellement en rapport avec ces collaborateurs, quelque nombreux qu'ils fussent, il put centraliser leurs résultats, et ces résultats ont appris qu'avec une pomme de terre à haut rendement, la *Richter's imperator*, par exemple, on peut, dans les terres fertiles de toutes les régions de la France, réaliser des rendements de 30 à 45,000 kilogrammes à l'hectare, et de 25 à 28,000 kilogrammes dans les terres médiocres. Ces collaborateurs ont fait, sur divers points spéciaux, des remarques qui sont venues confirmer les résultats d'Aimé Girard. Celui-ci est resté jusqu'à sa mort en relation avec eux, et à la fin de 1897 il publiait encore les résultats culturaux obtenus dans diverses

régions de la France avec différentes variétés de pomme de terre.

Aimé Girard avait en vue de faire profiter de ses belles recherches la distillerie de pommes de terre; il espérait que l'abaissement du prix de revient de la pomme de terre, du fait de l'augmentation de son rendement, ouvrirait aux tubercules les portes de nos distilleries. Nos distillateurs, il faut le reconnaître, et pour des causes qu'il serait trop long d'énumérer ici, ont mal répondu à son appel, et c'est à peine si aujourd'hui la production de l'alcool de pommes de terre correspond au 1/100 de la production totale.

En présence de ces faits, et pour donner à la pomme de terre, menacée déjà par la surproduction, un débouché rémunérateur, Aimé Girard entreprit à Joinville-le-Pont, sur des moutons et des bœufs, des essais d'alimentation au moyen de ce tubercule. Ces essais donnèrent les meilleurs résultats; la pomme de terre, cuite et mélangée à la menue paille, se montra d'un emploi plus économique que la betterave dans l'engraissement des bœufs et des moutons. La viande fut jugée par le commerce de la boucherie de qualité supérieure.

Chemin faisant, Aimé Girard, souvent arrêté par l'apparition dans ses cultures de la maladie de la pomme de terre (*phytophtora infestans*), s'efforça d'en combattre les désastreux effets; il y parvint en 1889 et 1890 au moyen de pulvérisations de *bouillie bordelaise*. Cette pratique se répandit rapidement et rend aujourd'hui les plus grands services à la culture.

Entre temps également, il étudia les bouillies cuivriques, dont les formules avaient été jusque-là proposées, et mesura par des procédés ingénieux l'aptitude relative que chacune d'elles possède à adhérer aux feuilles.

C'est encore dans le même ordre d'idées qu'Aimé Girard a cru devoir, en 1892 et 1893, rechercher à quels dangers la culture s'expose en accumulant, du fait des pulvérisations, sur un même terrain des quantités quelquefois considérables de cuivre. Il a montré qu'en introduisant dans un sol une dose massive de bouillie cuivrique on n'y diminue pas le rendement des récoltes.

Les questions physiologiques, que ses recherches pratiques le mettaient à même de rencontrer, ne passaient pas inaperçues. C'est ainsi qu'il fit, en 1893, une étude fort intéressante de la migration de la fécule dans les tubercules à repousse.

Aimé Girard reçut en 1893, de la Société nationale d'agriculture,

le prix Barotte destiné à récompenser la découverte la plus importante et la plus profitable à l'agriculture.

En 1893 et 1894, Aimé Girard entreprit avec M. L. Lindet des recherches analytiques sur la composition des raisins des principaux cépages de France, considérés dans toutes leurs parties, râfles, peaux, pulpe et pépins, recherches qu'ils ont complétées en 1895 par l'étude de la maturation progressive de la grappe de raisin. Au cours de ces travaux, et en dehors des résultats chiffrés, MM. Aimé Girard et Lindet ont fait connaître un certain nombre de faits intéressants : le tannin dans les râfles, dans les peaux et dans les pépins est toujours accompagné d'une matière que les auteurs ont reconnu être l'anhydride du tannin ou *phlobaphène;* celui-ci dont le poids forme avec le poids du tannin une somme sensiblement constante peut être considéré comme la forme de réserve du tannin. L'huile des pépins est accompagnée de glycérides à acides volatils, qui s'éthérifient aisément; les peaux renferment, surtout à la fin de la maturation un produit odorant qui caractérise le cépage d'où ces peaux proviennent.

Des quatre parties qui forment la grappe du raisin, le grain seul s'accroît au cours de la maturation; la peau se distend, se déshydrate, accumule des matériaux sans changer sensiblement de poids; les pépins, une fois formés, une fois saturés d'huile, perdent, au sein même de la pulpe, une partie des matériaux qu'ils avaient élaborés; la pulpe seule, après s'être organisée, s'être chargée de matériaux autres que le sucre, et spécialement de composés acides, s'enrichit en sucre avec une étonnante rapidité, en dextrose d'abord, en lévulose ensuite; tandis que le poids du bitartrate ne cesse d'augmenter, et que le poids des acides libres, tartrique, malique, etc., du fait de la combustion, diminue. Le mémoire relatif à la maturation de la grappe de raisin, publié au *Bulletin du ministère de l'Agriculture* (1898) est le dernier mémoire rédigé de la main d'Aimé Girard.

J'ai montré qu'Aimé Girard avait, dans les premières étapes de sa carrière scientifique, subi l'empreinte du caractère de ceux qu'il considérait volontiers comme ses maîtres. Il ne les a pas imités; il n'avait pas l'austérité de Gervais (de Caen), ni l'abord glacial de Foucault, qu'un de ses biographes, Donny, nous représente « sans souplesse de caractère ». Mais il avait, séparant le minerai de sa gangue, su prendre chez chacun d'eux ses qualités maîtresses, les approprier à sa nature, à son tempérament,

les rendre compatibles en les réunissant. A Pelouze, il a pris l'affabilité, la bonhomie, l'entrain dans le travail, qualités qui ont fait d'Aimé Girard le meilleur des patrons. « Pelouze, a dit Fremy, savait se faire aimer. » Il s'associait aux joies et aux espérances de ses élèves, comme il partageait leurs chagrins et leurs inquiétudes; soucieux de leur avenir, il les suivait dans la vie de ses conseils et de ses vœux. A Gervais (de Caen), il a pris l'énergie virile; celle-ci a fait de lui plutôt un convaincu qu'un enthousiaste, moins ambitieux que désireux de conserver la situation « honnêtement acquise », ne fléchissant jamais devant un principe, faisant plus facilement une concession aux autres qu'à lui-même, acharné froidement après le but poursuivi et ne se laissant jamais arrêter dans l'exécution matérielle de ses projets. De Foucault, il a conservé une grande sévérité de jugement, qu'il ne manquait jamais d'exercer vis-à-vis de lui-même, se défiant de lui, aussi bien quand il entrait à l'amphithéâtre, que quand il se préparait à publier une recherche. Puissant et habile au travail, calme devant le résultat toujours trop tôt désiré, conduisant à la fois avec méthode, plusieurs études dans des directions différentes, il a pu accumuler des matériaux considérables au bénéfice de la science, de l'industrie et de l'agriculture.

Ses travaux, comme je l'ai dit plus haut, il les a entrepris presque tous dans le désir de présenter à ses élèves des documents qu'il put juger irréfutables. Chemin faisant, les vues s'élargissaient au delà des limites de son enseignement; mais, professeur avant tout, c'était à l'amphithéâtre plutôt qu'à l'Institut qu'il donnait la primeur de ses recherches et même de ses espérances.

L'Institut ne lui en a pas gardé rancune et, le 12 février 1894, l'Académie des sciences lui donnait, dans la section d'Économie rurale, le fauteuil occupé par Chambrelent.

Mais Aimé Girard ne devait pas jouir longtemps de ce grand honneur. Le 2 avril, en accomplissant un devoir pieux, il fut frappé d'un refroidissement. Malgré une dépression organique, que des indispositions fréquentes et des deuils de famille trop souvent répétés avaient produite, Aimé Girard avait voulu rester à son poste de travail. Le corps était fatigué, le refroidissement devint pneumonie, et la maladie le terrassa le 12 avril 1898.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX

D'AIMÉ GIRARD.

Sur les combinaisons du sesquioxyde d'uranium avec les acides (*C. R.*, 1852, t. **34**, p. 22).

Sur de nouveaux arsénites (*C. R.*, 1852, t. **34**, p. 918).

De l'action de l'ammoniaque sur quelques arsénites métalliques (*C. R.*, 1853, t. **36** p. 793).

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide picrique (*C. R.*, 1853, t. **36**, p. 421). — Identité des acides nitrohématique et picramique (*C. R.*, 1856, t. **42**, p. 59).

Action de l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone (*C. R.*, 1856, t. **43**, p. 396). — Sur les dérivés hydrogénés du sulfure de carbone (*C. R.*, 1870, t. **70**, p. 625).

Les Arts chimiques à l'Exposition universelle de 1855 (chez Chaix).

Sur les causes qui amènent l'altération des épreuves photographiques et sur un moyen de les revivifier [*C. R.*, 1864, t. **58**, p. 634 et 699; *Bull. Soc. phot.*, t. **1**, p. 98, 122, 161 et 286; t. **2**, p. 141; t. **4**, p. 72, 129 et 292; t. **5**, p. 8, 71, 154 et 340; t. **6**, p. 8 et 215; t. **9**, p. 82, 224, 271, 317 et 340; t. **10**, p. 50 et 110 (en collab. avec M. Davanne)]. — Solubilité des agents chimiques employés en photographie (*Bull. Soc. phot.*, t. **3**, p. 371). — Décomposition spontanée des feuilles de collodion (*Bull. Soc. phot.*, t. **13**, p. 203). — Modification de l'iodure d'argent sous l'influence de la pression (*Bull. Soc. phot.*, t. **12**, p. 88). — Observation photographique de l'éclipse solaire du 18 juillet 1860 (*C. R.*, 1860, t. **51**, p. 441; *Bull. Soc. phot.*, t. **6**, p. 295). — *Procédé au tannin de Russel* (Gauthier-Villars, 1862-1864). — Sur la photographie microscopique (*Bull. Soc. phot.*, 1875, t. **21**, p. 125).

Sur la présence du soufre et du chlore dans le caoutchouc naturel (*C. R.*, 1860, t. **50**, p. 874).

Sur le dosage de l'acide phosphorique en présence de l'oxyde de fer et des bases terreuses (*C. R.*, 1862, t. **54**, p. 468).

Sur la nature des dépôts formés dans les chaudières d'évaporation du vesou de la canne (*C. R.*, 1862, t. **55**, p. 666).

Sur les difficultés que présente la séparation des sulfates au moyen de l'alcool (*C. R.*, 1864, t. **58**, p. 515).

Sur de nouveaux principes volatils et sucrés trouvés dans les caoutchoucs du Gabon, de Bornéo et de Madagascar (*C. R.*, 1868, t. **67**, p. 820; 1871, t. **73**, p. 246; 1873, t. **77**, p. 995).

Sur l'oxydation de l'acide pyrogallique (*C. R.*, 1869, t. **49**, p. 865).

Dictionnaire de chimie industrielle (en collab. avec Barreswill) (Dezobry, Magdeleine et Tandon, 1861-1864).

Sur la mesure de la dureté et de la porosité des faïences fines (*Rapport sur l'Exposition universelle de 1867*, cl. XVII, sect. II).

Étude sur les marais salants et l'industrie saunière au Portugal (*C. R.*, 1872, t. **74**, p. 1195; *Ann. Conservatoire des arts et métiers*, 1872).

Sur l'emploi en papeterie des pâtes succédanées du chiffon (*Rapport sur l'Exposition universelle de Londres*, 1872). — Étude micrographique du papier (*C. R.*, 1875, t. **80**, p. 629).

Sur un dérivé par hydratation de la cellulose (*C. R.*, 1875, t. **81**, p. 1105; 1879, t. **88**, p. 1322). — Transformation de l'hydrocellulose en pyroxyles pulvérulents (*C. R.*, 1879, t. **89**, p. 170; *Ann. Chim. Phys.*, 1881, 5e série, t. **24**, p. 337).

Sur la fabrication de la bière en Autriche (*Rapport sur l'Exposition de Vienne*, 1873).

Étude des pyrites employées, en France, à la fabrication de l'acide sulfurique (*C. R.*, 1875, t. **81**, p. 190; *Ann. Chim. Phys.*, 5e série, t. **7**, p. 229).

Sur le pouvoir rotatoire du sucre cristallisable et sur la prise d'essai des sucres destinés à l'analyse polarimétrique (en collab. avec M. de Luynes) (*C. R.*, 1875, t. **80**, p. 1354). — Inactivité optique des sucres réducteurs contenus dans les produits commerciaux (en collab. avec Laborde) (*C. R.*, 1876, t. **82**, p. 219 et 417). — Sur la transformation du saccharose en sucre réducteur pendant les opérations du raffinage (*C. R.*, 1876, t. **83**, p. 196). — Dosage des sucres réducteurs dans les produits commerciaux (*C. R.*, 1877, t. **85**, p. 800).

Sur la composition des vins de marcs (*C. R.*, 1882, t. **95**, p. 185). — Sur le dosage des matières astringentes des vins (*C. R.*, 1882, t. **95**, p. 227; 1895, t. **120**, p. 358).

Transformation en engrais des cadavres animaux (*C. R.*, 1883, t. **97**, p. 74; *Soc. nat. d'agric.*, 1883, p. 387, et 1884, p. 425).

Composition et valeur alimentaire des diverses parties du grain de froment (*C. R.*, 1884, t. **99**, p. 16; *Ann. Chim. Phys.*, 1884, 6e série, t. **3**, p. 289). — Sur la nature et la qualité des farines de froment fournies par des moutures comparatives entre meules et engins métalliques (*C. R.*, 1884, t. **99**. p. 380). — Dosage dans les farines des débris d'enveloppes et de germes susceptibles de diminuer la qualité du pain (*C. R.*, 1895, t. **121**, p. 858). — Composition des farines et issues fournies par la mouture aux cylindres des blés tendres et des blés durs (*C. R.*, 1895, t. **121**, p. 922). — Sur la valeur alimentaire

des pains provenant de farines blutées à des taux d'extraction différents (*C. R.*, 1896, t. **122**, p. 1309 et 1382). — Sur la composition des blés et leur analyse (*C. R.*, 1897, t. **124**, p. 876 et 926).

Sur la fermentation panaire (*C. R.*, 1885, t. **101**, p. 601). — Sur la température de cuisson du pain (*C. R.*, 1893, t. **117**, p. 584).

Recherches sur le développement de la betterave à sucre (*C. R.*, 1886, t. **102**, p. 1324, 1489 et 1565; t. **103**, p. 72 et 159). — Recherches sur la saccharogénie de la betterave (*C. R.*, 1883, t. **97**, p. 1305; 1884, t. **99**, p. 808). — Sur la mesure superficielle des parties souterraines des plantes (*C. R.*, 1886, t. **102**, p. 1257; *Annales de l'Institut national agronomique*, t. **10**, p. 153, avec atlas).

Sur le développement des nématodes de la betterave pendant les années 1885 et 1886, leurs modes de propagation, leur destruction (*C. R.*, 1887, t. **104**, p. 522 et 585; *Soc. nat. d'agric.*, 1887, p. 417, avec atlas). — Recherches sur l'augmentation des récoltes par l'injection dans le sol de doses massives de sulfure de carbone (*C. R.*, 1894, t. **118**, p. 1076). — Destruction du *peronospora Schachtii* à l'aide des composés cuivriques (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 1523).

Développement progressif de la pomme de terre (*C. R.*, 1889, t. **108**, p. 602). — Dosage de la fécule dans la pomme de terre (*C. R.*, 1887, t. **104**, p. 1629; *Ann. Chim. Phys.*, 1887, 6e série, t. **12**, p. 275). — Sur un nouveau féculomètre (en collab. avec M. Fleurent) (*Soc. nat. d'agric.*, 1892, p. 189). — Recherches sur l'amélioration de la culture des pommes de terre. Résultats culturaux. [*Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle*, 1889 et 1891 (chez Gauthier-Villars), avec atlas; *C. R.*, 1889, t. **108**, p. 412 et 525; 1890, t. **110**, p. 176; 1890, t. **111**, p. 957; 1892, t. **114**, p. 367; 1893, t. **116**, p. 651; *Soc. nat. d'agric.*, 1890, p. 55 et 660; 1892, p. 124 et 573; 1893, p. 215, 253 et 312; 1894, p. 315; 1896, p. 250; 1897, p. 629]. — Influence de la richesse en fécule des plants (*Soc. nat. d'agric.*, 1893, p. 510; 1896, p. 215). — Matières fertilisantes nécessaires à la culture intensive de la pomme de terre (*Soc. nat. d'agric.*, 1897, p. 369).

Application à la distillerie agricole des pommes de terre à grand rendement et à grande richesse (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 795). — Application systématique de la pomme de terre à l'alimentation du bétail (*C. R.*, 1894, t. **119**, p. 26; 1895, t. **120**, p. 969; *Bull. du ministère de l'Agriculture*, 1894, p. 498; 1895, p. 376; *Soc. nat. d'agric.*, 1894, p. 426; 1895, p. 246 et 261; 1896, p. 244).

Emploi des sels de cuivre contre la maladie des pommes de terre (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1089; *Soc. nat. d'agric.*, 1890, p. 306; 1891, p. 222; 1892, p. 309). — Recherches sur l'adhérence aux feuilles de la pomme de terre des composés cuivriques destinés à combattre les maladies (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 234). — Accumulation dans le sol des composés cuivriques destinés à combattre les maladies parasitaires des plantes (*C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1147).

Migration de la fécule de pomme de terre dans les tubercules à repousses (*C. R.*, 1893, t. **116**, p. 1148).

Composition des fruits du *Phœnix melanocarpa* (*C. R.*, 1896, t. **123**, p. 720).

Recherches sur la composition des raisins des différents cépages de France (en collab. avec M. Lindet) (*C. R.*, 1895, t. **121**, p. 182; *Bull. du ministère de l'Agriculture*, 1895, p. 694). — Recherches sur le développement progressif de la grappe de raisin (en collab. avec M. Lindet) (*C. R.*,, 1898, t. **126**, p. 1310; *Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 583 et 585; *Bull. du ministère de l'Agriculture*, 1898).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUILLET 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. GIGON (André), préparateur à la Faculté de médecine, 7, rue Coq-Héron;

M. PAULY, interne en pharmacie, préparateur à la Faculté de médecine;

M. VAYASS, étudiant en médecine, 158, rue Saint-Jacques.

Sont nommés membres non résidents :

M. MOUGIN (Henri), pharmacien à Nogent-sur-Seine;

M. BODROUX, maître de conférences à la Faculté des sciences de Poitiers;

M. DUBOIN, maître de conférences à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand;

M. GŒLZER, préparateur au lycée Buffon, 8, rue des Fourneaux, a déposé un pli cacheté à la date du 22 juillet.

La Société a reçu :

Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie;*

Le *Dictionnaire de chimie industrielle*, de MM. Villon et Guichard (18e fascicule).

M. MARBOUTIN montre un appareil susceptible de donner des courants d'air, dont les débits sont dans un rapport constant. Il indique comment, avec cet appareil, il a pu obtenir la vérification de l'absorption complète de l'acide carbonique contenu dans l'air du parc de Montsouris, au moyen d'une solution de potasse à

20 gr. par litre placée dans un tube de 0m,80 de longueur et de 11 mm. de diamètre intérieur, où les bulles circulent en restant 15 à 20 secondes au contact de la solution.

M. Riban présente à la Société des appareils pour l'analyse électrolytique depuis longtemps en usage dans son laboratoire : 1° un support pour électrodes consistant en une tige isolante qui supporte des bras mobiles auxquels on peut communiquer des mouvements multiples de translation et de rotation facilitant singulièrement le centrage et la disposition relative des électrodes, etc... ; 2° un appareil en platine pour la mesure de la densité des courants, consistant en deux demi-sphères concentriques (électrodes), dont le centrage exact est possible, de telle sorte que la densité du courant est la même en tous les points de la surface de chacune des électrodes; les dépôts sont plus homogènes et les surfaces géométriques des électrodes parfaitement déterminées, étant faciles à mesurer, la densité du courant devient dès lors déterminable avec exactitude.

M. Valeur (Amand) fait connaître un procédé de dosage des paradiphénols basé sur l'oxydation de ces composés par l'acide iodique.

Cette réaction s'effectue d'après l'équation suivante :

$$5C^6H^6O^2 + 2IO^3H = 5C^6H^6O^2 + I^2 + 6H^2O.$$

On chauffe ensemble le diphénol et l'acide iodique; on recueille l'iode dans une solution d'iodure de potassium et on titre à l'hyposulfite en se servant de l'amidon comme indicateur. Cette méthode, appliquée au dosage de l'hydroquinone et de l'hydrotoluquinone, a fourni de bons réslutats.

Avec la quinohydrone ordinaire, les chiffres obtenus montrent que ce composé résulte bien de l'union, à molécules égales, de la quinone et de l'hydroquinone.

MM. A. Mouneyrat et Ch. Pouret ont appliqué à la préparation des chlorobromures des carbures de la série aromatique le procédé de préparation que M. A. Mouneyrat a indiqué pour la préparation des dérivés chlorobromés de la série grasse.

Le monochlorobenzène C^6H^5Cl leur a donné à froid, par le brome et ($AlCl^3$), un rendement de 95 0/0 en parabromochlorobenzène $C^6H^4Cl_{(1)}Br_{(4)}$.

Ces recherches continuent dans toute la série aromatique.

M. Moureu montre que l'hydrolyse de l'éthane dipyrocatéchine s'effectue avec mise en liberté d'une molécule de pyrocatéchine et formation d'acide orthoxyphénoxyacétique, par suite d'une remarquable transposition moléculaire.

$$C^6H^4{<}^{O}_{O}{>}CH\text{-}CH{<}^{O}_{O}{>}C^6H^4 \longrightarrow C^6H^4{<}^{OH}_{O\text{-}CHOH\text{-}CHO}$$
$$\longrightarrow C^6H^4{<}^{OH}_{O\text{-}CH^2\text{-}CO^2H}.$$

Cet acide semble identique au produit obtenu par M. Julius Hesse dans l'hydrolyse du composé $C^6H^4{<}^{O}_{O}{>}CH\text{-}CH(O\text{-}C^2H^5)^2$ et auquel cet auteur attribue la constitution d'un dérivé trihydroxylé de la coumarone.

MM. Flatau et Labbé ont extrait de l'essence de géranium Bourbon environ 11 0/0 d'un liquide bouillant à 205-206°, sous la pression atmosphérique à odeur forte de menthe ; pour l'identifier avec menthone, ils ont préparé sa semi-carbazone fondant à 177°,5-178°.

Ils ont préparé également la semi-carbazone, de fusion 178°, de la menthone α, obtenue elle-même à partir du menthol par une nouvelle méthode.

La menthone gauche, préparée suivant la méthode de Beckmann, a fourni une semi-carbazone qui, recristallisée dans l'alcool froid, fond à 183°,5. La menthone naturelle est donc identique à la menthone α.

M. A. Granger signale la production d'une coloration bleue, quand on cuit la porcelaine, en feu réducteur, avec une couverte à base de tungstates.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 23 JUILLET 1898.

Présidence de M. Haller.

MM. Haller et Muller ont commencé l'étude des propriétés optiques (réfraction, dispersion, pouvoir rotatoire) de certains dérivés du camphre : benzyl- et benzalcamphres, pipéronal-, anisal-

et cuminalcamphres. On a opéré en solution dans le toluène à des concentrations moléculaires égales et à peu près à la même température de manière à éliminer autant que possible l'influence du dissolvant. Ainsi que l'a déjà observé M. Gladstone sur le benzyl- et le benzalcamphre, l'énergie réfringente et la dispersion des corps analogues s'écartent sensiblement de l'énergie calculée avec les coefficients habituels de Brühl et de Conrady. Quant aux pouvoirs rotatoires, M. Haller a déjà constaté que la plupart de ces corps possédaient en solution dans le toluène un pouvoir rotatoire spécifique supérieur à 400°.

M. Muller a essayé de déterminer la formule moléculaire du dinitrostilbène disulfonate de sodium, qu'il doit à l'obligeance de MM. Green et Wahl (1). Il a employé la méthode électrique en se basant sur la règle des valences d'Ostwald et de Bredig. Il a trouvé que cette molécule complexe qui, par ses propriétés chimiques, semble bivalente, est au contraire nettement monovalente au point de vue de la conductibilité. Cette exception à une règle générale est très remarquable. M. Muller se propose d'effectuer d'autres essais sur des corps semblables.

MM. Haller et Demange ont étudié l'action qu'exercent les différents dissolvants sur le pouvoir rotatoire des camphres cyanés droit et gauche. Les mesures ont été faites en employant des solutions renfermant 1/10e de molécule de produit par litre et la température de l'observation variait entre 22 et 24°. Ils ont observé :

Dans l'alcool méthylique.............	$(\alpha)_D = \pm$ 10° env.
Dans l'alcool éthylique..............	35
Dans l'alcool propylique.............	43
Dans l'éther acétique................	36
Dans l'acétone.......................	32
Dans le benzène......................	0
Dans le toluène......................	0
Dans l'o.-xylène.....................	5
Dans le métaxylène...................	3

Ce qui frappe dans ces résultats, c'est l'inactivité des solutions benzéniques et toluéniques. Quand on double la teneur des solutions en camphre cyané, la même inactivité se manifeste. Mais si à ces solutions on ajoute de l'alcool absolu, la rotation apparaît de nouveau et augmente avec la quantité d'alcool ajoutée. M. Haller

(1) *D. ch. G.*, t. 30, p. 3100; 1897.

avait déjà observé des phénomènes de ce genre avec les isocamphols ou bornéols β sans toutefois avoir trouvé pour ces combinaisons un dissolvant qui annihile complètement le pouvoir rotatoire, comme le fait se présente avec les solutions benzéniques et toluéniques du camphre cyané.

M. Collin, en faisant agir du bromure d'aluminium sur un mélange de dibromure d'o.-xylyle et de benzène, a obtenu un mélange de diphénylméthane et d'orthodibenzylbenzène fondant à 78° et distillant vers 250° sous 30 mm. de mercure. Cet orthodibenzylbenzène, chauffé avec du benzène en présence de chlorure d'aluminium, se transforme intégralement en diphénylméthane

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2\text{-}C^6H^5 \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix} + C^6H^6 = 2C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5.$$

Le bromure d'aluminium agit sur un mélange de dibromure d'orthoxylyle et de toluène pour donner une huile distillant vers 170-190° sous 21 mm. de mercure et une autre huile distillant à 270-272° sous 17 mm. de mercure, qui laisse déposer des cristaux fondant à 63-64°. L'analyse et la cryoscopie de ce corps dans le benzène lui attribuent la formule $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \\ CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \end{matrix}$. C'est l'orthodiparaxylylbenzène.

M. Arth signale le fait suivant qu'il a observé et qu'il se propose d'étudier plus complètement dans la suite. Si dans une solution contenant 25 gr. d'acétate de sodium cristallisé et 25 gr. d'acide acétique par litre, on immerge une lame de fer comme anode et une lame de platine servant de cathode, le fer se dissout à l'état d'acétate ferreux tant que le courant reste suffisamment faible. En augmentant progressivement la densité du courant, on remarque à un certain moment (quand la densité atteint $0^A,05$ environ par dcm. q.) que des bulles de gaz commencent à se dégager sur la lame de fer, en même temps l'ampérage s'abaisse jusqu'à un point où il reste à peu près fixe et le voltage augmente. A partir de ce moment, c'est de l'acétate ferrique qui se forme et le liquide se colore en rouge. On peut à volonté, dans le même bain, obtenir le sel ferreux ou le sel ferrique. Ces phénomènes ont une certaine analogie avec ceux que M. Hittorf a étudiés récemment avec le chrome.

M. C. Richard, en traitant le benzylcamphre par de l'acide sulfurique à 66° B., a obtenu un acide sulfoné $C^8H^{14} < \begin{matrix} CH.CH^2C^6H^4SO^3H \\ | \\ CO \end{matrix}$.

L'analyse du sel d'argent, qui cristallise avec une molécule d'eau, confirme cette formule. Il s'est formé comme produit secondaire une petite quantité de benzylidène-camphre. En remplaçant l'acide sulfurique ordinaire par de l'acide fumant, ce produit secondaire ne se forme pas. La position du groupe SO^3H n'est pas encore déterminée, l'auteur poursuit l'étude de cette question. Il se réserve également l'étude de la sulfonation du benzylidène-camphre dont il a déjà obtenu le sel de baryum.

M. Grégoire de Bollemont applique au cyanacétate de méthyle la réaction déjà étudiée pour les cyanacétates d'éthyle et d'amyle (1). Il obtient ainsi vers 200°, sous une pression de 32 mm., une huile qui cristallise partiellement dans un mélange réfrigérant; la masse purifiée par cristallisation fournit de belles tables transparentes et allongées, fondant vers 34°, très solubles dans l'alcool, et qui constituent l'éthoxyméthylène-cyanacétate de méthyle $\begin{matrix} CAz\text{-}C\text{-}COOCH^3 \\ \| \\ CHOC^2H^5 \end{matrix}$, ainsi que le prouvent les analyses. On obtient aussi dans cette réaction une huile que l'auteur se propose d'étudier. La solution aqueuse du sel de baryum obtenu en traitant l'éthoxyméthylène-cyanacétate de méthyle par de la baryte, traitée par H^2SO^4 étendu donne des cristaux d'oxyméthylène-cyanacétate de méthyle $\begin{matrix} CAz\text{-}C\text{-}COOCH^3 \\ \| \\ CHOH \end{matrix}$, composé à saveur très acide, odeur piquante, volatil et fondant à 136-137°. Des expériences de conductibilité faites sur cet acide et son sel de soude ont montré que l'acide est monobasique, qu'il s'altère au contact de l'eau, mais son sel de soude est très stable. Enfin son coefficient d'affinité $K = 1{,}505$ permet de le classer parmi les acides organiques forts, compris entre les acides mono- et dichloracétiques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 179. — Analyse spectrale des corps non conducteurs par les sels fondus; par M. A. de GRAMMONT.

Dans un précédent mémoire, en faisant connaître le spectre de dissociation du silicium dans les sels fondus (2), j'ai attiré l'atten-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 438.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 19, p. 540; 1898. — On y trouvera aussi,

tion sur ce fait que les silicates naturels, réduits en poudre fine et fondus avec un carbonate alcalin, donnent, par l'étincelle condensée, non seulement les raies du silicium, mais aussi les spectres des corps qui y sont combinés.

On trouvera l'ensemble du procédé et son application aux minéraux non conducteurs, silicates, carbonates, oxydes, sulfates, etc., dans le prochain fascicule du *Bulletin de la Société française de minéralogie* (1898). Cette méthode donne des résultats aussi satisfaisants avec les précipités insolubles et non conducteurs, successivement obtenus dans les séparations analytiques par la voie humide. Comme pour toute réaction spectrale, la sensibilité de diagnostic diffère d'un corps simple à l'autre; elle dépasse, pour la plupart, celle du chalumeau ou de la voie humide. J'ai donc pensé pouvoir être utile en résumant ici la partie de ce procédé utilisable, concurremment avec l'analyse ordinaire, pour l'étude et le contrôle des précipités.

Il suffit d'une faible quantité de matière à l'état pulvérulent, sans qu'il ait été nécessaire de la sécher ; elle doit être intimement mélangée au mortier d'agate avec le sel destiné à la dissoudre. Un peu de ce mélange est mis en fusion dans une flamme, sur l'extrémité aplatie d'un gros fil de platine formant la branche inférieure du dispositif que j'ai appelé « en V couché » et où le sommet de l'angle aigu est le point de jaillissement de l'étincelle, amenée sur la couche fondue par le rapprochement des deux branches, reliées respectivement aux pôles de la batterie de jarres et de la bobine.

Le sel fondu employé comme dissolvant igné du précipité doit être le carbonate de lithium, ou celui de sodium, à cause de la simplicité de leurs spectres. La facile fusibilité et la supériorité de puissance dissolvante du sel de lithium, à température relativement basse, m'a paru en conseiller l'emploi dans toute analyse de silicate par désagrégation ignée.

L'emploi d'autres sels fondus a été essayé. L'acide borique et les borates ont donné de mauvais résultats ; soit fondus, soit à l'état de vapeurs, ils forment une couche isolante où l'étincelle se fraye difficilement passage en donnant seulement le spectre du platine des fils et celui de l'air. Les lignes du bore ne peuvent d'ailleurs être obtenues que dans des conditions toutes spéciales, surtout au

p. 547 (spectre du carbone), les raies du carbone à déduire du spectre des carbonates; dans la plupart des cas elles se réduisent à deux, (657,8) dans le rouge et (426,7) dans l'indigo. Les raies du lithium et du sodium dans les sels fondus sont données t. 17, p. 777 (1897).

point de vue de la puissance de l'étincelle employée. Il n'y a donc lieu, ni de servir des sels du bore comme dissolvant spectral des corps, ni de rechercher le bore par son spectre de dissociation; il faut, au contraire, avoir recours aux bandes vertes, bien connues, données dans la flamme par l'acide borique. On peut, en revanche, faire usage des bisulfates alcalins pour la recherche des métaux, en ne dépassant pas une faible condensation, d'une jarre, par exemple, insuffisante pour amener les raies du soufre qui viendraient compliquer inutilement le spectre.

Dans le cas où la nature de la substance soumise à l'étude ferait craindre la réduction des composés métalliques et l'attaque du platine, on remplacerait la spatule inférieure par un morceau de graphite de Sibérie bien pur, creusé en coupelle pour contenir la goutte du mélange fondu, et maintenu dans la flamme par une pince à bouts de platine.

La source de chaleur à employer pourra être une simple lampe à alcool avec le carbonate de lithium; pour les autres sels, ou aura recours au bec Bunsen ou à l'éolipyle à pétrole.

Ce procédé présente un avantage considérable : l'absence du spectre de l'air (trait de feu), qui ne se manifeste qu'après la volatilisation totale du sel fondu ou lorsque la flamme cesse d'envelopper celui-ci.

Voici quelques observations sur la recherche des différents corps simples par la méthode que je viens d'exposer :

Le *lithium* recherché au moyen du carbonate de sodium est excessivement sensible : pour de très faibles traces, il est décélé par ses raies rouge (670,8) et orangée (610,4), que l'on obtient même directement à froid en faisant jaillir l'étincelle condensée sur une substance lithinifère.

Le *sodium* se manifeste par le doublet rouge Na_γ et le doublet vert Na_β, qui en indiquent des quantités variables entre 0,01 et 0,001 au moins, la double raie jaune classique Na_α (D) étant toujours amenée soit par le sel fondu, soit par la substance étudiée.

Le *potassium*, peu sensible par ce procédé, se reconnait par son groupe vert K_α (583-578), mais sa raie violette (404,6) donne une meilleure réaction.

Le *rubidium* à l'état de traces est facilement reconnaissable par ses deux lignes violettes (421,6) et (420,2).

Le *cœsium* parait aussi sensible pour ses lignes bleues (459,3) et (455,6).

Les *métaux alcalino-terreux* sont particulièrement aisés à décéler en très faibles quantités par cette méthode. La dissociation

de leurs composés est assez facile; aussi leurs spectres d'arc, étudiés par Kayser et Runge, sont-ils déjà des spectres de dissociation donnant les mêmes lignes que l'étincelle condensée, ainsi que je m'en suis assuré. L'intensité relative seule de quelques raies diffère dans une certaine limite. On n'aura donc qu'à se reporter, soit au mémoire original (1), soit à l'Appendix D de l'*Index of spectra* de Watts (2), en considérant comme peu visibles ou négligeables les raies d'intensité inférieure à 6 (max = 10). Les lignes capitales, les dernières à disparaître de leur spectre sont : pour le *calcium* dans le bleu (445,5) (443,5) (442,6) et, surtout dans le violet (422,7), ainsi que (396,9) et (393,4) dans l'ultra-violet; ces trois dernières lignes coïncident, on le sait, avec *g*, H et K du spectre solaire; pour le *strontium* dans le bleu (460,8), dans l'indigo (430,6) et dans le violet (421,6); pour le *baryum*, dans le rouge et l'orangé (649,7) et (614,2), dans le vert (577,8) (553,6) (493,4) et dans le bleu (455,4).

Le *magnésium* est caractérisé avec sensibilité par le triplet vert Mg_α bien connu (518,4) (517,3) (516,8) et le *glucinium* par la raie bleue (457,3), facile à voir, mais notablement moins délicate.

Le *manganèse* est facilement reconnaissable par son groupe de cinq raies bleues Mn_α (482-475). Il en est de même pour le *chrome* très bien caractérisé par sa triple raie verte (520,9) (520,6) (520,5), les deux dernières paraissant confondues avec une dispersion moyenne.

Le *fer* et le *nickel*, au contraire, ne devront pas être recherchés par cette méthode, et, si leurs raies ne sont pas observées, il n'en faudra pas conclure à leur absence dans le corps étudié.

L'*aluminium*, dont la recherche, au moyen de l'analyse spectrale est en général déconseillée, m'a fourni, au contraire, une bonne réaction par son doublet rouge (624,5) (623,5) un peu diffus et à peu près confondu en une seule bande. Une faible quantité d'alumine l'amène avec une grande sensibilité, en présence du carbonate de lithium, de beaucoup préférable, dans ce cas, au sel de sodium.

Le *vanadium* donne facilement son spectre et se manifeste surtout par un groupe de fortes raies dans l'indigo, dont la moins réfrangible (440,8) est la plus persistante et la plus sensible; ce groupe s'étend jusqu'à (438,0).

Le *zirconium* est aisément reconnaissable à son groupe de cinq

(1) KAYSER et RUNGE, *Ueber die spectren der Elemente*. Berlin, 1891.
(2) Manchester, 1893.

lignes bleues (481,6-469), parmi lesquelles (474,0) est la plus forte et la dernière à disparaître.

Je ne parlerai pas des spectres de lignes des métalloïdes déjà décrits dans mes recherches sur les spectres de dissociation. Je ferai seulement observer que leur sensibilité, très grande dans les composés où ils ne sont pas combinés à l'oxygène, tels que les sulfures, séléniures, tellurures, chlorures, bromures, iodures, devient, au contraire, assez faible dans les oxysels correspondants, dont la dissociation exige une forte condensation (4 à 6 jarres) pour faire apparaître les raies des métalloïdes. Dans ce cas, l'emploi du carbonate de sodium m'a paru donner de bien meilleurs résultats que celui de lithium.

Comme on le voit, l'ensemble du dispositif expérimental et le mode d'observation sont ceux dont j'ai jusqu'ici fait usage pour l'étude des sels fondus; les spectres obtenus sont des spectres élémentaires de même espèce, et la plupart des corps simples donnent des résultats satisfaisants par cette méthode qui, somme toute, en revient à étudier, à l'état de dissolution ignée, des corps solides pulvérisés.

N° 180. — Sur un tungstate tungsto-potassique, et sur un nouveau mode de préparation du bioxyde de tungstène; par M. L. A. HALLOPEAU.

En soumettant à l'action de l'hydrogène du tungstate acide de sodium chauffé au rouge, Wöhler avait obtenu des cristaux cubiques possédant l'éclat et la couleur de l'or métallique. Wöhler considérait cette combinaison comme un bitungstite de sodium $Na^2O.2TuO^2$; mais, quelques années plus tard, Malaguti démontra que cette formule était inexacte et que le composé en question était ce qu'il appela un *tungstate de sodium et de tungstène*, de formule $Na^2O.TuO^3 + TuO^2.TuO^3$.

Peu de temps après, Laurent prépara par la méthode de Wöhler un produit de réduction du tungstate de potassium, qu'il obtenait en petites aiguilles d'un rouge violacé cuivreux très foncé, ressemblant à de l'indigo sublimé. Mais Laurent ne donne aucune indication sur la composition de ce corps, qu'il n'avait pas analysé. J'ai donc pensé qu'il y avait lieu de reprendre avec soin l'action de l'hydrogène sur le tungstate acide de potassium.

Le paratungstate de potassium sur lequel j'ai opéré a été disposé dans des nacelles en porcelaine placées elles-mêmes dans un tube de verre peu fusible ; j'ai fait passer dans le tube un courant lent

d'hydrogène, en chauffant au rouge à température aussi élevée que possible, et presque jusqu'à la fusion du verre. L'expérience doit durer environ trois quarts d'heure. En cassant le tube de verre après refroidissement, on trouve dans les nacelles une matière violette à reflets rougeâtres, que l'on traite successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et froid et une solution bouillante de carbonate de potassium à 50 0/0. Le produit est ensuite lavé une dernière fois à l'eau chaude. Tous ces lavages doivent être très prolongés pour que la purification soit complète.

Ce corps se présente en petits prismes de couleur rouge violacé avec des reflets cuivreux; vus au microscope, ces prismes ressemblent à des cristaux de permanganate de potassium. Ils me paraissent bien identiques aux aiguilles signalées par Laurent. Leur composition correspond du reste à celle du composé à base de soude obtenu par Wöhler; d'après mes analyses, la formule est :

$$K^2O,TuO^3 + TuO^2,TuO^3.$$

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
K^2O	12.37	11.51	12.14
3Tu	71.36	71.95	71.32
8O	»	»	16.54
			100.00

En soumettant le paratunsgtate de potassium à l'action de l'hydrogène à une température beaucoup plus basse (rouge naissant), j'ai obtenu un mélange du corps précédent avec une grande quantité de bioxyde de tungstène et d'oxyde bleu de tungstène; dans ces conditions, la purification du produit est très difficile.

Enfin, en chauffant au rouge vif le paratungstate de potassium dans l'hydrogène et faisant l'expérience dans un tube de porcelaine, je n'ai retrouvé dans les nacelles que du tungstène métallique très brillant. C'est là du reste une méthode de préparation du tungstène indiquée par Wöhler et l'un des meilleurs moyens pour obtenir de petites quantités de ce métal.

En résumé, il résulte des expériences précédentes que lorsqu'on chauffe du paratungstate de potassium dans l'hydrogène, on obtient d'abord à basse température de l'oxyde bleu de tungstène et du bioxyde de tungstène. A température plus élevée, le *bronze de tungstène* $K^2O.TuO^3 + TuO^2.TuO^3$ prend naissance; et il est assez facile de n'obtenir que ce composé, si l'on opère bien exactement

à la température déterminée. Enfin, au rouge vif, ce bronze de tungstène est réduit à son tour, avec formation de tungstène métallique.

L'action de l'hydrogène sur le paratungstate de lithium m'a donné un résultat différent. Le paratungstate de lithium était également distribué dans des nacelles en porcelaine placées elles-mêmes dans un tube de verre, et était chauffé dans l'hydrogène pendant trois quarts d'heure à une température voisine de la fusion du verre. Après refroidissement il reste dans les nacelles une matière brune, qui est traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 0/0 ; le produit doit ensuite être lavé très soigneusement à l'eau chaude.

On obtient ainsi une poudre brune à reflets métalliques cuivreux, composée de cristaux très petits et complètement opaques ; ces cristaux présentent au microscope des pointements d'apparence octaédrique. C'est du *bioxyde de tungstène*, de formule TuO^2.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Tu	85.35	85.37	85.19
O^2	»	»	14.81
			100.00

Cette méthode permet d'obtenir rapidement de grandes quantités de bioxyde de tungstène ; le paratungstate de lithium anhydre, qui sert de matière première, renferme en effet 94,89 0/0 d'acide tungstique. De plus, la réduction du paratungstate de lithium par l'hydrogène donne du bioxyde brun de tungstène pur ; ce qu'il est difficile d'obtenir en réduisant l'acide tungstique dans un courant d'hydrogène au rouge sombre, suivant le mode de préparation habituel. Par ce dernier procédé on n'obtient pas toujours un produit de composition constante ; car, suivant la température et suivant la durée de l'expérience, la réduction peut être incomplète, ou, au contraire, il peut y avoir formation d'une petite quantité de tungstène métallique.

Le bioxyde de tungstène préparé par réduction du paratungstate de lithium n'est attaqué par l'acide chlorhydrique et par les solutions alcalines concentrées ni à chaud, ni à froid ; on voit donc que dans la préparation des bronzes de tungstène à base de potasse ou de soude, il est absolument nécessaire d'éviter la formation de ce bioxyde en opérant dans les conditions de température convenables.

Le paratungstate de lithium, qui sert de matière première pour cette opération, s'obtient en dissolvant de l'acide tungstique dans une solution chaude de carbonate de lithium et ajoutant de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement acide. Par évaporation la liqueur laisse déposer des tables ou des prismes rhomboïdaux volumineux, que l'on peut purifier par une nouvelle cristallisation. L'extrême solubilité et la grande déliquescence de ces cristaux constitue au premier abord une difficulté; mais on les sépare facilement des eaux-mères en employant l'entonnoir conique que M. Tassilly a récemment inventé pour essorer en vase clos les corps altérables à l'air.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 181. — Décomposition des phosphates monobarytique et monocalcique par l'eau à 100°; par M. Georges VIARD.

On sait que les phosphates monobasiques alcalino-terreux se décomposent partiellement en présence de l'eau en phosphate bibasique qui se dépose et acide phosphorique qui reste dissous en même temps que le phosphate monobasique non décomposé. M. Joly à qui l'on doit la connaissance de ces faits (*C. R.*, 1883 et 1884) ayant montré avec M. Sorel, dans un travail plus récent (*C. R.*, 1894) que le phosphate bicalcique se décompose à son tour en présence de l'eau bouillante, il y avait lieu de se demander si la décomposition des phosphates monobasiques précédents se faisait par l'eau à 100° comme par l'eau froide, aux valeurs numériques près, ou si, au contraire, elle éprouvait une transformation profonde donnant lieu à un précipité plus basique que le phosphate bimétallique. Tel est le but du présent travail entrepris sur le conseil de ce maître regretté.

Pour faire réagir des poids donnés d'eau et de phosphate, on peut les enfermer dans un tube scellé que l'on maintient dans l'eau bouillante; on peut aussi, plus simplement, les placer dans un flacon dont le bouchon livre passage à un long tube vertical qui sert de réfrigérant; l'expérience montre qu'avec un tube d'environ 80 centimètres la perte par évaporation est insignifiante, même en maintenant le flacon dans l'eau bouillante pendant 5 heures, durée plus que suffisante pour arriver à l'état d'équilibre.

L'opération terminée, on sépare rapidement par filtration la liqueur chaude du précipité cristallin qui y a pris naissance; on dose dans la liqueur filtrée l'acide phosphorique et la base alcalino-terreuse et on fait en outre l'analyse du précipité.

Les résultats sont donnés par les tableaux suivants dans lesquels P représente le poids en grammes de phosphate monobasique réagissant sur 100 grammes d'eau, R le rapport de l'acide phosphorique total à l'acide phosphorique combiné, BaO, CaO et P^2O^5 les poids en milligrammes de ces corps contenus dans 1 gramme de la liqueur et enfin D la densité de la liqueur.

Décomposition du phosphate monobarytique $(PO^4)^2BaH^4$ à 100°.

P.	R.	BaO.	P^2O^5.	D.
1	1.21	3,26	3,64	1,003
2,5	1.58	5,47	8,00	1,007
5	1.81	8,27	14,13	1,02
10	2.22	12,70	26,17	1,03
20	2.56	18,33	48,31	1,06
30	2.72	27,90	70,60	1,08
50	2.74	42.36	107,92	1,13
75	2.79	52,93	137,13	1,17
100	2.79	64,10	165,83	1,22

Le rapport R commence donc par croître rapidement avec le poids de sel pour les faibles concentrations, puis de plus en plus lentement pour devenir enfin sensiblement constant et égal à 2,8. Quant au précipité, l'analyse montre qu'il est toujours composé uniquement de phosphate bibarytique $(PO^4)^2Ba^2H^2$, du moins tant que la solution n'est pas saturée, car, dans ce dernier cas, le précipité de phosphate bibarytique se trouve mélangé de phosphate monobarytique non dissous. C'est ce qui arrive pour $P = 100$ gr.

La décomposition par l'eau à 100° suit donc en résumé la même marche que la décomposition par l'eau froide étudiée par M. Joly; les nombres seuls diffèrent : R qui avait pour limite 2 à 15° a pour limite 2,8 à 100°.

Décomposition du phosphate monocalcique $(PO^4)^2CaH^4 + H^2O$ à 100°.

P.	R.	CaO.	P^2O^5.	D.
1	1.19	1,63	4,91	1,0016
2	1.43	2,40	8,67	1,003
5	1.74	4,40	19,34	1,01
10	2.02	6,96	35,60	1,03
50	2.34	22,90	136,16	1,14
100	2.34	37,50	222,30	1,24

Là encore le rapport R de l'acide total à l'acide combiné croit rapidement d'abord pour devenir finalement constant et égal

à 2,34. Quant au précipité formé (tant qu'il n'est pas mélangé de phosphate monocalcique non dissous, ce qui arrive pour $P = 100$), l'analyse montre qu'il est uniquement formé de phosphate bicalcique anhydre $(PO^4)^2Ca^2H^2$. C'est là la différence la plus caractéristique avec la décomposition de l'eau froide laquelle donne du phosphate bicalcique hydraté $(PO^4)^2Ca^2H^2 + 4H^2O$ soluble dans l'acide acétique tandis que le phosphate bicalcique anhydre ne l'est pas. Quant à la limite de R qui était à froid 1,5, elle est à 100° 2,34.

Remarquons en terminant qu'une fois la composition du précipité connue, on peut déduire du poids de ce précipité la valeur du rapport R. Si on désigne en effet par P le poids de sel monobasique mis en expérience, par M son poids moléculaire, par p le poids de sel bibasique formé, par m son poids moléculaire et enfin par q le poids moléculaire de l'acide phosphorique, les poids de cet acide contenus dans les poids P et p sont $P \times \frac{q}{M}$ et $p \times \frac{q}{m}$, et comme la formation du précipité a mis en liberté une quantité d'acide phosphorique égale à celle qu'il contient on a :

$$R = \frac{\frac{P}{M} - \frac{p}{m}}{\frac{P}{M} - 2\frac{p}{m}}.$$

Cette manière de déterminer R ne saurait d'ailleurs offrir la précision des dosages effectués sur la liqueur filtrée.

N° 182. — Nouvelle réaction des alcools tertiaires et de leurs éthers; par M. G. DENIGÈS.

La réaction générale des carbures éthéniques que j'ai fait connaître dans ma dernière note (1), permet de caractériser toutes les substances fournissant plus ou moins aisément ces carbures; tels sont : les hydrates d'ammoniums quaternaires, les dérivés mono- et bihalogénés des hydrocarbures saturés, etc. Mais il n'est pas de composés plus faciles à déceler, par ce procédé, que les alcools tertiaires, pour lesquels le sulfate mercurique est à la fois un agent de déshydratation, producteur du carbure éthénique et le réactif qui fixera ce carbure, aussitôt formé, à l'état de combinaison insoluble.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 20 juin 1898, p. 494.

Il suffit, pour appliquer la méthode, de chauffer une ou deux gouttes de l'alcool considéré avec quelques centimètres cubes du réactif mercurique employé pour les carbures éthéniques (1), il se forme, bien vite, un précipité jaune plus ou moins foncé et parfois rougeâtre, la teinte variant un peu selon l'alcool essayé.

Je développerai particulièrement, ici, ce qui a trait aux deux alcools tertiaires les plus connus et les plus faciles à se procurer, le triméthylcarbinol et l'éthyldiméthylcarbinol, afin de montrer l'identité des dérivés obtenus avec ces alcools et les carbures éthéniques correspondants.

Alcool butylique tertiaire. — Pour préparer la combinaison de ce corps avec le sulfate de mercure, on en mélange 1 cc. avec 200 cc. de réactif mercurique et 200 cc. d'eau. Le tout est chauffé dans un ballon et maintenu à l'ébullition pendant deux ou trois minutes, au plus, de façon à ce que l'abondant précipité qui se forme devienne cohérent.

On laisse déposer, on décante, on verse sur le résidu jaune, très lourd, 300 à 400 cc. d'eau bouillante, on décante encore; on fait trois ou quatre fois cette opération, on filtre et on lave à l'eau chaude. On étale le produit sur des plaques poreuses, puis on achève la dessiccation sur l'acide sulfurique, entre des doubles de papier à filtrer, ou à l'obscurité.

Le composé obtenu est d'un beau jaune; il a donné à l'analyse, trouvé : Hg, 75.55; SO^4H^2, 18.47; C, 2.92; H, 0.59 — calculé pour $(SO^4Hg.HgO)^3.C^4H^8$: Hg, 75.38; SO^4H^2, 18.48; C, 3.01; H, 0.50.

Il répond donc à la formule $\left(SO^4<{}^{Hg}_{Hg}>O\right)^3.C^4H^8$, identique à celle du composé préparé directement avec le diméthyléthylène-dissymétrique.

Comme ce composé, il se dissout avec effervescence dans ClH en excès, en donnant du butylène gazeux et du chlorure mercurique.

Maintenu à l'ébullition, dans son eau mère, pendant plus de dix minutes, il change de teinte, devient de plus en plus blanc et se transforme finalement en sulfate mercureux, en même temps que s'oxyde le résidu butylénique.

La réaction du triméthylcarbinol avec le sulfate acide de mercure est encore nette, à l'ébullition, avec 0gr,0001 de cet alcool. Il suffit, en effet, de faire bouillir 2 cc. du réactif avec 1 cc. d'alcool méthylique tenant en dissolution 1/10.000 de son volume d'alcool butylique tertiaire, pour avoir un trouble jaune bien marqué.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 20 juin 1878, p. 494.

L'acétone en excès empêche le précipité de se former, comme elle empêche la réaction similaire avec les autres alcools tertiaires.

Alcool amylique tertiaire. — Si l'on mélange, à froid, de l'alcool amylique tertiaire avec trente à quarante fois son volume de réactif mercurique et qu'on chauffe, sans atteindre l'ébullition, il se forme un précipité jaune clair, de composition analogue à celle du sulfate de mercure-butylène et identique à celle de la combinaison mercurielle obtenue avec le pental (*loc. cit.*). Dans les conditions où il se produit, ce composé, très oxydable, disparaît brusquement à l'ébullition, puis donne, presque aussitôt, un précipité blanc, cristallin, de sulfate mercureux, lequel brunit bien vite par formation de mercure métallique. Les trois phases de la réaction se voient très bien en portant à l'ébullition, dans un tube, 2 cc. de réactif mercurique et ajoutant immédiatement après une goutte d'éthyldiméthylcarbinol.

La façon différente dont se comportent l'alcool amylique tertiaire et le pental, vis-à-vis du sulfate mercurique, permet de distinguer aisément ces deux corps.

1° *A froid.* — On met dans un tube 2 cc. de réactif mercurique et on ajoute une goutte de pental ou d'alcool amylique tertiaire; avec le premier, il se produit en moins d'une minute un trouble jaune allant en augmentant et faisant place à un dépôt abondant après dix minutes, temps au bout duquel le réactif additionné d'alcool amylique commence à peine à louchir, mais donne à chaud la réaction en trois phases indiquée précédemment.

2° *A chaud.* — On porte à l'ébullition, dans un tube, 2 cc. de réactif mercurique, et cessant de chauffer, on ajoute *aussitôt* une goutte du liquide à essayer. Avec le pental, il se forme un précipité jaune ne changeant pas d'aspect: avec l'alcool amylique tertiaire, le précipité devient rapidement blanc et cristallin, puis finalement prend une teinte grisâtre, par mise en liberté du mercure.

Les autres alcools tertiaires donnent, avec le même réactif, des composés du même ordre que ceux que fournissent le diméthylcarbinol et l'éthyldiméthylcarbinol.

Il faut remarquer, toutefois, que les alcools tertiaires qui ne peuvent donner de carbure éthylénique par simple déshydratation, tels que le triphénylcarbinol, la fonction alcoolique tertiaire de l'acide citrique, etc., n'entrent pas en réaction avec le sulfate mercurique.

Les alcools primaires et secondaires ne fournissent rien de semblable; cependant l'alcool isopropylique, qui se déshydrate assez aisément en donnant du propylène, précipite le sulfate mercurique,

mais avec infiniment moins de facilité que les alcools tertiaires et se distingue nettement de ceux-ci, sous ce rapport.

Enfin les éthers des alcools tertiaires réagissent aussi avec le sulfate mercurique, lorsqu'on les chauffe avec ce réactif; ils perdent d'abord les éléments de l'acide dont ils renferment le radical et l'hydrocarbure libéré fournit les combinaisons mercuriques jaunes, déjà décrites. Le fait est particulièrement net avec le nitrite d'amyle tertiaire, employé en médecine.

Observons, en terminant, que tandis que dans les réactions jusqu'à présent indiquées, les alcools tertiaires ne se manifestent que par ou des caractères négatifs (réactions de V. Meyer, de Chancel, de Cahours et Demarçay) ou des propriétés nullement spécifiques ou difficiles à mettre en évidence (réactions de C. Hell et Urech, de Mentschutkine et celle indiquée récemment par Jarochenko et fondée sur l'action du trichlorure de phosphore), le procédé de diagnose de ces alcools qui vient d'être développé est au contraire, à la fois, simple, sensible et spécifique dans les conditions où l'on se place.

N° 183. — Sur les fonctions organiques pouvant se combiner au sulfate mercurique. Cas des acétones; par M. G. DENIGÈS.

I. — Dans de précédentes communications, j'ai montré que le sulfate mercurique pouvait fournir, avec la plus grande facilité, des combinaisons insolubles, bien définies, avec le thiophène et les carbures éthyléniques et qu'on pouvait utiliser ces propriétés soit pour le dosage pondéral ou volumétrique de certaines de ces substances, soit pour la diagnose d'autres fonctions dérivées.

Etant donné que les produits signalés plus haut comme pouvant se combiner au sulfate de mercure renferment des corps ou des groupements non saturés (= S) =, ou à liaisons multiples, C = C, je me suis proposé de préparer des composés mercuriels du même ordre avec des fonctions chimiques agissant comme possédant des valences latentes ou de multiples liaisons.

J'ai laissé évidemment de côté, dans cette étude, les fonctions organiques qui contractent des combinaisons avec d'autres sels mercuriques que le sulfate, tels sont :

1° Les *dérivés azotés* (amines grasses ou aromatiques, amides. alcaloïdes, albuminoïdes);

2° Les *dérivés sulfurés acycliques* (mercaptans, sulfures alcoyliques);

3° Les *phénols* (phénol ordinaire, tannins, etc.) ;

4° Les *carbures acétyléniques*, dont des combinaisons mercurielles diverses ont été décrites assez récemment par Kutscheroff.

Ces combinaisons ont, en effet, été déjà étudiées, au moins en partie, et la plupart d'entre elles sont des dérivés de substitution et non d'addition, comme celles dont il s'agit dans ce travail.

Je réunis, dans le tableau suivant, l'ensemble des principaux corps qui m'ont donné, avec le sulfate de mercure, des composés nettement définis.

Corps à valences latentes.........		*Thiophène et ses dérivés.*	
Corps à liaisons multiples.....	Carbonées	*Carbures éthyléniques*	*et leurs dérivés.*
		Carbures benzéniques	
		Carbures terpéniques	
	Oxygénées et carbonées.	*Aldéhydes.*	
		Acétones.	

Le réactif mercurique que j'ai exlusivement utilisé pour ces recherches est le même que celui dont j'ai donné la formule antérieurement et qui est préparé en dissolvant 5 gr. d'oxyde de mercure dans un mélange de 20 cc. d'acide sulfurique et de 100 cc. d'eau.

J'indiquerai succinctement, aujourd'hui, les résultats qu'il m'a donnés avec les acétones de la série grasse.

II. — Lorsqu'on chauffe à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant deux à quatre minutes, une acétone grasse avec un *très grand excès* de réactif mercurique (1 cc. au plus d'acétone pour 250 cc. de réactif) il se forme, soit dans le cours même de l'ébullition (acétone ordinaire, diéthylcétone), soit par refroidissement (méthyléthylcétone), des composés insolubles ou très peu solubles dans l'eau et répondant à la formule générale :

$$(SO^4Hg)^2.3HgO.CO.R'^2 = \begin{matrix} SO^4 < \text{Hg-O-Hg-O} \\ SO^4 \lessgtr \text{Hg} \\ \quad < \text{Hg-O-Hg-O} \end{matrix} > C < \begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix} .$$

La réaction est d'une extrême netteté avec l'acétone ordinaire.

Avec les acétones de condensation plus élevée, elle est accompagnée de phénomènes secondaires ; les rendements sont plus faibles et, par suite de l'oxydation d'une partie de l'acétone, aux dépens de SO^4 Hg en excès, du sulfate mercureux prend naissance, se précipite et souille le produit obtenu. Le fait est d'autant plus apparent qu'on s'adresse à une acétone plus riche en carbone ; il se manifeste, en outre, par une coloration jaune du précipité qui, peu marquée pour la méthyléthylcétone, s'accentue rapidement pour ses homologues supérieurs.

—

La combinaison obtenue avec la diméthylcétone est, au contraire, parfaitement blanche, cristalline, entièrement soluble dans ClH et ne renferme pas de mercure au minimum.

Cette dernière a fourni à l'analyse, trouvé : SO^4H^2, 15.15; Hg, 76.72; C, 2.96; H, 0.54; calculé pour: $(SO^4Hg)^2.3HgO.C^3H^6O$: SO^4H^2, 15.10; Hg, 77,04; C, 2.77; H, 0.46.

Lorsque, dans la préparation de ce produit, on emploie un excès d'acétone, on diminue considérablement le rendement, au point même d'empêcher la combinaison de se former.

Ces divers composés cétoniques, mis en suspension dans l'eau et traités par un courant d'hydrogène sulfuré, régénèrent l'acétone qui leur a donné naissance. Des combinaisons analogues s'obtiennent avec d'autres corps à fonction cétonique, tels que l'acétylacétone, l'acide pyruvique, l'acide acétone dicarbonique, etc. Je les étudierai ultérieurement.

Dans un prochain travail, je montrerai les applications qu'on peut faire de ces résultats à la recherche qualitative et au dosage de l'acétone ordinaire.

N° 184. — Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur quelques phénols; par M. F. BODROUX.

En faisant agir le brome en excès et contenant en dissolution du bromure d'aluminium sur l'α et le β naphtol, MM. Blumlein et Flessa (1) ont obtenu deux dérivés pentabromés de ces corps.

Appliquant la même méthode de bromuration à quelques phénols de la série benzénique, j'ai opéré de la manière suivante :

Le phénol est projeté par petites portions dans un excès de brome froid contenant en solution 1 0/0 d'aluminium. La réaction est immédiate, il se produit un abondant dégagement d'acide bromhydrique. Au bout de six heures de contact, l'excès de brome est chassé par évaporation. Le résidu solide est recueilli et traité par un dissolvant approprié.

J'ai effectué cette opération avec les corps suivants : phénol ordinaire; crésols, ortho, méta, para; isobutylphénol para; thymol; résorcine; hydroquinone; nitrophénols ortho et para.

Phénol ordinaire C^6H^5OH. — Le dérivé obtenu après cristallisation dans l'alcool se présente sous forme de longues aiguilles blanches, soyeuses, fondant sans se décomposer à 225°.

(1) *Berichte*, t. 17, p. 1480 et 2486.

C'est le phénol pentabromé C^6Br^5OH déjà décrit par M. Körner (1).

Orthocrésol $C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{OH\ (2)}$. — Son dérivé bromé cristallise facilement dans le chloroforme et dans l'alcool sous la forme de longues aiguilles blanches qui fondent sans décomposition à 207-208°.

L'analyse assigne à ce corps la formule $C^6Br^4<^{CH^3\ (1)}_{OH\ (2)}$. On a en effet calculé : Br, 75.47 — trouvé : Br, 75.31.

Métacrésol $C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{OH\ (3)}$. — Le corps obtenu, après cristallisation dans le chloroforme, se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, soyeuses, qui fondent sans décomposition à 194°.

Ce corps est le dérivé tétrabromé du métacrésol $C^6Br^4<^{CH^3\ (1)}_{OH\ (3)}$. L'analyse donne en effet, trouvé : Br, 75.22 — calculé : Br, 75.47.

Paracrésol $C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{OH\ (4)}$. — Le dérivé bromé, après cristallisation soit dans l'alcool, soit dans le chloroforme, se présente sous forme de longues aiguilles blanches qui fondent sans décomposition à 198-199°.

La formule de ce composé est $C^6Br^4<^{CH^3\ (1)}_{OH\ (4)}$. On a, en effet, trouvé : Br, 75.28 — calculé : 75.47.

Remarque. — La transformation des quatre phénols précédents en dérivés perbromés est intégrale. Les corps obtenus sont solubles dans les alcalis.

Isobutylphénol para. — J'ai préparé ce corps, fusible à 98°, en faisant agir l'alcool isobutylique sur le phénol en présence du chlorure de zinc, suivant les indications données par M. Liebmann (2).

La formule de constitution de ce phénol

$$C^6H^4<^{C\equiv(CH^3)^3\ (4)}_{OH\ (1)},$$

est bien établie. La chaine est attachée au noyau aromatique par l'intermédiaire d'un carbone quaternaire.

Le produit de la bromuration se présente sous la forme d'une masse grise, solide, imprégnée d'une substance gommeuse, qu'un lavage à l'éther froid suffit à enlever. Le corps solide a été séché,

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 137, p. 210.
(2) *Berichte*, t. 14, p. 1842.

puis traité par le chloroforme bouillant. Le liquide filtré laisse déposer par refroidissement une grande quantité d'aiguilles blanches et soyeuses.

Le corps ainsi obtenu fond à 225°. A une température plus élevée, il se décompose en laissant dégager du brome. Il se dissout facilement à chaud dans la potasse; et par refroidissement le sel cristallise sous forme de fines aiguilles blanches. Leur solution dans un excès d'eau froide donne avec l'azotate d'argent un volumineux précipité rosé.

Le point de fusion et le dosage de brome montrent que le corps obtenu est le pentabromophénol. J'ai en effet trouvé : Br, 81.68 — calculé pour $C^6Br^5.OH$: Br, 81.79.

Une autre opération dont la durée n'a été que de trois heures a donné absolument les mêmes résultats.

Le rendement est de 20 gr. de pentabromophénol pour 7 gr. d'isobutylphénol para.

Donc : dans l'action du brome en excès en présence du bromure d'aluminium sur l'isobutylphénol, il y a scission de la molécule. Le produit principal de la réaction est le pentabromophénol et la faible quantité de matière gommeuse qui imprègne ce corps est, selon toutes probabilités, formée par des dérivés bromés de la chaine latérale.

Thymol. — Le cymène dont la formule est :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right. & (4) \\ CH^3 & (1) \end{array}\right.,$$

traité par le brome en excès en présence du bromure d'aluminium, donne du toluène pentabromé $C^6Br^5\text{-}CH^3$.

Comme le thymol

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right. & (4) \\ OH & (3), \\ CH^3 & (1) \end{array}\right.$$

est l'un des phénols correspondant au cymène, si les phénols se comportent comme les carbures, la bromuration en présence du bromure d'aluminium devra donner comme résultat du tétrabromocrésol méta :

$$C^6Br^4\left\langle\begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OH & (3) \end{array}\right..$$

J'ai donc effectué cette opération.

Le produit obtenu cristallise très facilement dans l'alcool ou dans le chloroforme sous la forme d'aiguilles blanches, longues et soyeuses, solubles dans les alcalis surtout à chaud, et qui fondent sans décomposition à 194°.

Le rendement pour 5 gr. de thymol a été d'environ 15 gr. de dérivé bromé.

Ce corps a donné à l'analyse, trouvé : Br, 75.14 — calculé pour $C^6Br^4<^{CH^3\,(1)}_{OH\ \ (3)}$, Br, 75.47, ce qui montre bien qu'effectivement le corps obtenu est le métacrésoltétrabromé.

Sur les diphénols l'action du brome en présence du bromure d'aluminium est moins nette que dans les cas précédents.

La *résorcine* donne une gomme noirâtre incristallisable.

L'*hydroquinone*, indépendamment de produits plus complexes, a fourni une certaine quantité d'*hydroquinone tétrabromé*.

Avec les dérivés nitrés, l'action est beaucoup moins vive, les substitutions ne sont plus que partielles.

Orthonitrophénol. — Le produit de l'opération après cristallisation dans l'alcool étendu de son volume d'eau se présente en prismes opaques d'un jaune paille, fondant à 117-118°.

Son sel de potassium forme des aiguilles écarlates très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant.

C'est le dibromo-(4.6)-nitro-(2)-phénol préparé par M. Korner (1).

Paranitrophénol. — Après cristallisation dans l'alcool, le résidu se présente sous la forme d'un mélange de lames et de prismes incolores fondant à 141°.

Le sel de potassium constitue des aiguilles jaune clair.

C'est le dibromo-(2.6)-nitro-(4)-phénol signalé par M. Brunck (2).

Le brome en excès agissant en présence du bromure d'aluminium sur les monophénols donne des réactions parfaitement nettes, pouvant être rapprochées de celles qui se produisent avec les hydrocarbures d'où dérivent ces corps.

C'est en effet ce qui ressort du tableau suivant :

TABLEAU

(1) *Zeit. für Ch.*, 1868, p. 323.
(2) *Zeit. für Ch.*, 1867, p. 204.

CARBURES.	RÉSULTATS de la bromuration.	PHÉNOLS.	RÉSULTATS de la bromuration.
C^6H^6.	C^6Br^6.	$C^6H^5\text{-}OH$.	$C^6Br^5\text{-}OH$.
$C^{10}H^8$.	$C^{10}Br^6H^2$.	$C^{10}H^7OH \left\{ \begin{array}{l} \alpha. \\ \beta. \end{array} \right.$	$C^{10}Br^5H^2\text{-}OH$ α. $C^{10}Br^5H^2\text{-}OH$ β.
$C^6H^5\text{-}CH^3$.	$C^6Br^5\text{-}CH^3$.	$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3\ (1) \\ OH\ (2) \end{array}$.	$C^6Br^4 < \begin{array}{l} CH^3\ (1) \\ OH\ (2) \end{array}$.
»	»	$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3\ (1) \\ OH\ (3) \end{array}$.	$C^6Br^4 < \begin{array}{l} CH^3\ (1) \\ OH\ (3) \end{array}$.
»	»	$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3\ (1) \\ OH\ (4) \end{array}$.	$C^6Br^4 < \begin{array}{l} CH^3\ (1) \\ OH\ (4) \end{array}$.
$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^3$.	$C^6Br^5\text{-}CH^2\text{-}CH^3$.	»	»
$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$.	$C^nBr^5\text{-}C^3H^7$.	»	»
$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^3H^7$, etc.	$C^6Br^5\text{-}C^4H^4Br^5$, etc.	»	»
$C^6H^5\text{-}CH < \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}$.	C^6Br^6.	»	»
$C^6H^5\text{-}C \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ -CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{array}$.	C^6Br^6.	$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ -CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{array} \\ \diagdown OH \end{array}$.	$C^6Br^5\text{-}OH$.
$C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^3}{CH}}\text{-}CH\text{-}CH^3$. etc.	C^6Br^6.	»	»
$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}$.	$C^6Br^4 < \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}$.	»	»
$C^6H^4 < \begin{array}{l} CH < \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \\ CH^3 \end{array}$.	$C^6Br^5\text{-}CH^3$.	$C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup CH < \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\ (4) \\ \text{—}OH\ (3). \\ \diagdown CH^3\ (1) \end{array}$	$C^6Br^4 < \begin{array}{l} OH\ (3) \\ CH^3\ (1) \end{array}$.

On pourra donc appliquer aux monophénols les règles établies pour les hydrocarbures (1) et conclure que :

Dans les monophénols le brome en excès agissant en présence du bromure d'aluminium sur le noyau aromatique effectue toutes les substitutions possibles en respectant le groupement OH.

Si une chaîne latérale est attachée au noyau par un groupement (CH)‴ *ou* (C)ⁱᵛ, *elle est détruite et un atome de brome prend sa place dans le noyau. La chaîne au contraire sera respectée si l'union se fait par l'intermédiaire d'un groupement* $(CH^2)''$.

(1) Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur quelques composés aromatiques (*Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, mai 1898).

La bromuration pourra donc servir, pour certains phénols, à déterminer la formule de constitution des chaines latérales.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers.)

N° 185. — Sur quelques acétals de la pyrocatéchine; par M. Ch. MOUREU.

Les acétals $R\text{-}CH{<}^{OR'}_{OR''}$ sont des éthers dialcooliques d'hydrates d'aldéhydes $R\text{-}CH{<}^{OH}_{OH}$ peu stables; les agents les plus faibles suffisent, en général, à détruire la double fonction éther oxyde, l'acétal se dédoublant par hydratation en aldéhyde et deux molécules alcooliques.

Poursuivant l'étude de certains dérivés de la pyrocatéchine, il m'a paru intéressant de rechercher quelle pourrait être l'action exercée sur la fonction acétal par la fonction phénol demeurée libre dans l'oxyacétalphénol encore inconnu

$$C^6H^4{<}^{OH\ (1)}_{O\text{-}CH^2\text{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}\ (2)}.$$

Aussi bien, la position ortho de cette dernière devait-elle favoriser les réactions.

L'oxyacétalphénol prend naissance lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 175° (5 à 6 heures), de la pyrocatéchine monosodée (1 mol.) avec de l'acétal monochloré $CH^2Cl\text{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$ (1 mol.) en présence d'alcool absolu (4 à 5 fois le poids de pyrocatéchine). Il se forme toujours en même temps, dans cette réaction, une certaine proportion de diacétal $C^6H^4{<}^{O\text{-}CH^2\text{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}\ (1)}_{O\text{-}CH^2\text{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}\ (2)}$ que l'on sépare, après avoir distillé l'alcool au bain-marie, du monoacétal et de la pyrocatéchine restée inattaquée, au moyen de la soude étendue où il est insoluble.

Monoacétal $C^6H^4{<}^{OH\ (1)}_{O\text{-}CH^2\text{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}\ (2)}.$

On isole le monoacétal en acidulant la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, qui le précipite sous la forme d'une huile

lourde insoluble. On le débarrasse, par des lavages à l'eau répétés, de traces de pyrocatéchine qu'il retient énergiquement.

Il est impossible de le purifier par distillation : il se décompose, en effet, au moins partiellement, pendant l'opération, même si elle est effectuée sous pression réduite. L'action de la chaleur sur ce composé est d'ailleurs particulièrement intéressante.

Ethoxyléthane-pyrocatéchine $C^6H^4\begin{cases} O\text{-}CH^2 \ (1) \\ O\text{-}CH\text{-}OC^2H^5 \ (2) \end{cases}$.

Dès la température de 210-215°, il y a élimination d'une molécule d'alcool, facile à caractériser à l'état d'iodoforme, et formation d'un corps neutre insoluble dans les alcalis, l'éthoxyléthane-pyrocatéchine, conformément à l'équation suivante :

$$\underset{\text{Monoacétal.}}{C^6H^4\begin{cases} O\text{-}CH^2\text{-}CH\begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} (1) \\ OH \ (2) \end{cases}} = C^2H^6O + \underset{\text{Ethoxyléthane-pyrocatéchine.}}{C^6H^4\begin{cases} O\text{-}CH^2 \\ O\text{-}CH\text{-}OC^2H^5 \end{cases}}.$$

Cette nouvelle substance, qui se présente sous la forme d'une huile incolore, est facilement entraînable par la vapeur d'eau. Elle bout à 247° (corr.) sous la pression normale et à 119° sous une pression de 8 mm. Sa densité à 0° est 1,158.

Analyses. — 1° Substance, 0gr,1658; H^2O, 0gr,1082; CO^2, 0gr,4055 — soit en centièmes, trouvé : H, 7.3; C, 66.7.

2° Substance, 0gr,1989; H^2O, 0gr,1310; CO^2, 0gr,4882 — soit en centièmes, trouvé : H, 7.3; C, 66.9 — calculé : H, 6.7; C, 66.7.

L'acide sulfurique dilué (1/50°) et bouillant l'hydrolyse lentement, avec élimination d'alcool et formation d'une aldéhyde identique à celle qui sera décrite plus loin; celle-ci est séparée par la soude étendue du produit primitif resté inattaqué,

$$\underset{\text{Ethoxyléthane-pyrocatéchine.}}{C^6H^4\begin{cases} O\text{-}CH^2 \\ O\text{-}CH\text{-}OC^2H^5 \end{cases}} + H^2O = C^2H^6O + \underset{\text{Aldéhyde phénol.}}{C^6H^4\begin{cases} O\text{-}CH^2\text{-}CHO \\ OH \end{cases}}.$$

L'éthoxyléthane-pyrocatéchine, en effet, est en réalité un acétal d'un genre particulier : l'une des deux fonctions éther-oxyde fixée sur le carbone aldéhydique ($-\overset{|}{C}H-$) est de nature alcoolique ($-OC^2H^5$), et la seconde de nature phénolique. C'est peut-être le premier exemple connu de ces sortes d'acétals mixtes.

Aldéhyde phénol $C^6H^4 <^{O-CH^2-CHO\ (1)}_{OH\ (2)}$.

On obtient facilement cette aldéhyde en chauffant à l'ébullition à reflux pendant 2 heures le monoacétal (10 gr.) avec de l'acide sulfurique dilué au 50° (100 gr.). Après refroidissement la liqueur acide est épuisée à l'éther, et la solution éthérée est maintenue en contact pendant 5 à 6 jours avec du bisulfite de soude. On sépare la combinaison bisulfitique, on la lave à l'alcool et à l'éther, et on la décompose au bain-marie par l'acide sulfurique dilué. L'aldéhyde mise en liberté est enfin extraite par l'éther, et, après dessiccation sur le chlorure de calcium, distillée dans le vide.

L'aldéhyde distille à 139° (H=9 mm.) sans décomposition. C'est une huile lourde, épaisse, visqueuse, incolore, peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud, soluble dans les alcalis d'où elle peut être reprécipitée par les acides.

Analyses. — 1° Substance, $0^{gr},4752$; H^2O, $0^{gr},2368$; CO^2, $1^{gr},0910$ — soit en centièmes, trouvé : H, 5.5; C, 62.6.

2° Substance, $0^{gr},2842$; H^2O, $0^{gr},1446$; CO^2, $0^{gr},6564$ — soit en centièmes, trouvé : H, 5.65; C, 63.00 — calculé : H, 5.26; C, 63.16.

Quoique possédant une fonction phénol, ce corps ne donne aucune coloration avec le chlorure ferrique. Par sa fonction aldéhyde, il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, colore en rouge violacé le bisufite de rosaniline après quelques minutes de contact, et fournit, avec le bisulfite de soude, une combinaison cristallisée dont la formation facile rend sa purification très commode.

Il se décompose par la chaleur en perdant de l'eau à partir de 225°. Le produit de déshydratation qui se forme ainsi, et qui doit être l'éthène-pyrocatéchine encore inconnue $C^6H^4 \langle^{O-CH\ (1)}_{O-CH\ (2)}$ (avec double liaison CH=CH) se détruit ou se polymérise à mesure qu'il prend naissance.

L'éther acétique $C^6H^4 <^{O-CH^2-CHO\ (1)}_{O-CO-CH^3\ (2)}$, obtenu en chauffant l'aldéhyde phénol à 100° pendant 4 heures avec un excès d'anhydride acétique, distille à 141° (H=9 mm.) et se présente sous la forme d'une huile incolore, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal, et colorant très lentement le bisulfite de rosaniline. Il se détruit lorsqu'on le chauffe au-dessus de 220° environ.

Analyse. — Substance, $0^{gr},2833$; H^2O, $0^{gr},1441$; CO^2, $0^{gr},6425$ — soit en centièmes, trouvé : H, 5.5; C, 61.8 — calculé : H, 5.2; C, 61.8.

$$\textit{Diacétal}\ C^6H^4 \begin{cases} O\text{-}CH^2\text{-}CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} & (1) \\ O\text{-}CH^2\text{-}CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} & (2) \end{cases}$$

Le diacétal (voir plus haut) s'obtient à l'état pur par lavage à la soude étendue du produit brut de l'action du monochloracétal sur la pyrocatéchine sodée, et rectification.

Il constitue un liquide huileux qui distille à 195-197° (H = 9 mm.) et a pour densité à 0° 1,061.

Analyses. — 1° Substance, 0gr,1403; H^2O, 0gr,1227; CO^2, 0gr,3265 — soit en centièmes, trouvé : H, 9.7; C, 63.2.

2° Substance, 0gr,2326; H^2O, 0gr,1882; CO^2, 0gr,5387 — soit en centièmes, trouvé : H, 9.0; C, 63.2 — calculé : H, 8.8; C, 63.2.

On peut l'hydrolyser en quelques heures en le chauffant à reflux avec de l'acide sulfurique très dilué. L'aldéhyde qui prend ainsi naissance est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther.

En résumé, on voit que l'influence exercée par la fonction phénol libre sur la fonction acétal, dans l'oxyacétalphénol, tend vers la production d'un acétal mixte à chaine fermée hexagonale, ce dernier composé étant susceptible de rouvrir sa chaine par hydratation, avec formation de l'aldéhyde correspondant à l'oxyacétalphénol primitif.

N° 186. — Sur de nouvelles diuréthanes aromatiques de la pipérazine; par MM. P. CAZENEUVE et MOREAU.

Dans un mémoire précédent, nous avons décrit des diuréthanes aromatiques de la pipérazine correspondant à la formule générale :

$$CO \begin{cases} Az < \begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix} > Az \\ OR \qquad\qquad\qquad RO \end{cases} CO$$

et obtenus par ébullition au sein de l'alcool à 93° de 1 molécule carbonate phénolique avec 1 molécule pipérazine (1).

Nous avons signalé ainsi les dérivés phénylique, gaïacolique, naphtolique α et β.

Nous complétons aujourd'hui cette série par la description des

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 19-20, p. 185.

dérivés du phénolorthochloré, du thymol, des crésols ortho, méta et para.

a) *Diuréthane phénylique orthochloré de la pipérazine.* — On chauffe 10 gr. de pipérazine avec 30 gr. carbonate de phénol orthochloré, soit molécule à molécule, avec 100 cc. d'alcool à 93°. La réaction est très rapide.

Quelques minutes d'ébullition suffisent pour qu'un précipité de diméthane peu soluble apparaisse. On chauffe une demi-heure pour achever la réaction.

On recueille un dépôt cristallin d'une grande blancheur, peu soluble dans l'alcool qu'on fait recristalliser à chaud. Les petits cristaux formés par refroidissement fondent irrégulièrement. A 165°, ils commencent à fondre. La fusion n'est complète qu'à 172°.

Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans le benzène et le nitrobenzène, très solubles dans le chloroforme.

L'analyse élémentaire a donné : Az 0/0, 7.25. La formule

$$CO\left\langle\begin{matrix} —Az<\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}>Az— \\ OC^6H^4Cl \quad C^6H^4ClO \end{matrix}\right\rangle CO$$

exige Az 0/0, 7,08.

Cette diuréthane, comme toutes celles dont la description va suivre, se forme suivant un processus identique : apparition de l'uréthane moins soluble, avec formation de phénol restant en solution dans l'alcool, combiné à l'excès de pipérazine. Une analyse élémentaire poussée plus loin nous a paru absolument superflue.

b) *Diuréthane thymolique de la pipérazine.* — Nous avons fait bouillir 24 heures au réfrigérant ascendant 10 gr. pipérazine avec 40 gr. carbon. de thymol au sein de 100 cc. alcool à 93°. Nous avons concentré aux 2/3 au bain-marie, puis nous avons soumis au froid. Il s'est déposé des cristaux que nous avons repris par l'alcool bouillant. Une deuxième cristallisation dans l'alcool donne un corps très blanc qui fond à 139°-140°, qui est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, soluble dans le nitrobenzène, très soluble dans le chloroforme et le benzène.

L'analyse élémentaire a donné Az 0/0, 6.42. La théorie exige Az 0/0, 6.39, ce qui correspond à la formule :

$$CO\left\langle\begin{matrix} ———Az<\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}>Az——— \\ OC^6H^3<\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix} \quad \begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix}>C^6H^3O \end{matrix}\right\rangle CO.$$

c) Diuréthane crésylique ortho de la pipérazine. — Ce corps a été obtenu en chauffant molécule à molécule, le carbonate de crésol (ortho) avec la pipérazine au sein de l'alcool à 93° comme précédemment : 10 gr. base, 30 gr. carbonate et 100 cc. alcool. L'opération a été faite en chauffant 2 heures au réfrigérant ascendant.

La diuréthane ne se dépose pas par refroidissement ; on concentre aux 2/3 et on expose au froid. Les cristaux obtenus sont recristallisés deux fois dans l'alcool.

Ils fondent à 135°, sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le nitrobenzène, très solubles dans le chloroforme et le benzène.

L'analyse a donné Az 0/0, 7.81. La théorie exige Az 0/0, 7.90, correspondant à la formule

$$CO\left\langle\begin{array}{c} \text{———}Az\left\langle\begin{array}{c}C^2H^4\\C^2H^4\end{array}\right\rangle Az\text{———} \\ \underset{1}{O}.C^6H^4.\underset{2}{CH^3} \quad \underset{2}{CH^3}.C^6H^4.\underset{1}{O} \end{array}\right\rangle CO.$$

d) Diuréthane crésylique méta de la pipérazine. — Ce dérivé méta a été obtenu dans les mêmes conditions que le dérivé ortho en recourant au carbonate de crésol méta.

Il fond à 138°-139° après s'être ramolli à 123°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans le nitrobenzène, très soluble dans le chloroforme et le benzène.

L'analyse a donné Az 0/0, 7.90. La théorie exige également Az 0/0 7.90, ce qui correspond à la formule :

$$CO\left\langle\begin{array}{c} \text{———}Az\left\langle\begin{array}{c}C^2H^4\\C^2H^4\end{array}\right\rangle Az\text{———} \\ \underset{1}{O}.C^6H^4.\underset{3}{CH^3} \quad \underset{3}{CH^3}.C^6H^4.\underset{1}{O} \end{array}\right\rangle CO.$$

e) Diuréthane crésylique para de la pipérazine. — Ce dérivé a été obtenu, comme ses isomères, en chauffant molécule à molécule la base et le carbonate de crésol para au sein de l'alcool à 93°, 10 gr. de base, 30 gr. de carbonate et 100 gr. alcool.

Au bout de quelques minutes d'ébullition, cette diuréthane très peu soluble dans l'alcool bouillant se précipite sous forme de petits cristaux paillletés d'une grande blancheur.

Ce dérivé fond à 238°, c'est-à-dire beaucoup plus haut que ses congénères. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le nitrobenzène, très soluble dans le chloroforme.

L'analyse a donné Az 0/0, 7.88 ; pour théorie, Az 0/0, 7.90, correspondant à la formule :

$$CO\left\langle\begin{array}{l}—Az<^{C^2H^4}_{C^2H^4}>Az—\\ O.C^6H^4.CH^3 \quad CH^3.C^6H^4.O\\ \;1 \qquad\;\; 4 \qquad\quad 4 \qquad\quad 1\end{array}\right\rangle CO.$$

f) Ces diuréthanes de la pipérazine, comme celles précédemment décrites (1), présentent toutes une grande stabilité. Si la potasse concentrée au delà de 100° les décompose, l'ammoniaque en solution alcoolique ne les altère pas au-dessous de 200°. Au delà de 200°, la décomposition est profonde sans que nous ayons pu encore isoler le corps prévu par la théorie, sorte de diurée de la pipérazine

$$CO\left\langle\begin{array}{l}Az<^{C^2H^4}_{C^2H^4}>Az\\ AzH^2 \qquad AzH^2\end{array}\right\rangle CO.$$

Nous avons fait réagir l'acide sulfurique concentré sur la diuréthane phénylique de la pipérazine. Trois parties d'acide sulfurique à 66° ont été chauffées avec 1 partie diuréthane. Au delà de 100° la réaction devient très vive et la température s'élève brusquement à 160°.

Il se dégage de l'acide carbonique et de l'azote. L'acide sulfurique ne noircit pas. Après saturation par le carbonate de baryte du produit de la réaction étendu d'eau, on isole du *phénolorthosulfoné barytique* produit en quantité théorique. Il ne s'est pas formé d'ammoniaque dans la réaction.

Nous n'avons pu retrouver d'ailleurs non plus du sulfate de pipérazine.

Cette dernière est décomposée sans aucun doute en azote et en éthylène dans les conditions où nous avons opéré.

Cette action de l'acide sulfurique concentré mérite d'être poursuivie sur toutes ces diuréthanes aromatiques. La sulfoconjugaison du groupe phénolique est à prévoir comme pour la diuréthane phénylique. Non seulement la fixation, mais la position du groupe SO^3H sera intéressante à enregistrer.

N° 187. — Sur quelques éthers carboniques mixtes phényliques alcooliques; par MM. P. CAZENEUVE et Albert MORREL.

La méthode générale de préparation des éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique, que nous avons

(1) *Bull. Soc. chim.* (*loc. cit.*).

indiquée dans un mémoire précédent, nous a permis de préparer les carbonates de phénol ordinaire et des alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, isobutylique, isoamylique et allylique non encore décrits, sauf le dérivé éthylique dont Bender a signalé quelques réactions (1).

Ces éthers mixtes ont tous été obtenus par ébullition du carbonate de phényle au sein de ces divers alcools avec de l'urée ou de la pyridine.

Leurs propriétés physiques présentent des anomalies singulières qu'il nous faut signaler de suite et que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer pour le moment.

Dans la série homologue que nous allons décrire, tout d'abord les points d'ébullition ne croissent pas avec le poids moléculaire, ce qui est la règle générale cependant pour les éthers à radicaux d'alcools ou à radicaux d'acides d'une même série homologue, et en particulier pour les carbonates doubles des alcools de la série grasse étudiés par Röse (2).

C'est ainsi que le point d'ébullition des carbonates mixtes varie peu d'un éther à l'autre. De plus, sous la pression normale, il n'est pas très fixe pour chaque éther en raison d'une légère décomposition.

Ensuite, la densité à zéro de ces éthers mixtes, au lieu de croître avec le poids moléculaire, décroît au contraire du carbonate de phényle méthyle au carbonate de phényle amyle. Cette fois nous retrouvons cette particularité, contraire à la règle générale, dans la série des carbonates doubles des alcools : Röse (3), qui a préparé ces derniers et a donné leurs densités, ne signale nullement cette décroissance des densités qui parait lui avoir échappé. C'est l'anomalie des densités des carbonates mixtes qui a appelé notre attention sur celle des carbonates doubles.

Nous allons décrire quelques-uns de ces éthers mixtes.

A. — *Carbonate de phényle méthyle.*

Préparation. — 1 molécule de carbonate de phényle, 1 molécule d'urée sont chauffées pendant 48 heures dans 600 cc. d'alcool méthylique à l'ébullition. La solution alcoolique étendue d'eau sodique laisse déposer une huile jaune qui est ensuite lavée à l'eau, puis rectifiée.

(1) Bender, *D. ch. G.*, t. 13, p. 696; t. 19, p. 2265.
(2) Röse, *Ann. Chim. Phys.*, t. 205, p. 227.
(3) Röse, *ibid.*

Analyse. — Substance, 0gr,4210; H^2O, 0gr,2058; CO^2, 0gr,9812 — soit en centièmes, trouvé : C, 63.54; H, 5.42 — calculé pour $CO{<}^{OC^6H^5}_{OCH^3}$: C, 63.12; H, 5.26.

Propriétés. — Le carbonate de phényle méthyle est un liquide incolore, soluble dans les dissolvants organiques, d'une odeur agréable. Point d'ébullition sous 754 mm., 190-200°; sous 44 mm., 123°; densité à 0° (méthode de flacon), 1,1607.

B. — *Carbonate de phényle éthyle.*

Préparation. — 1 molécule de carbonate de phényle, 1 molécule d'urée sont chauffées pendant 48 heures dans 600 cc. d'alcool à 93° à l'ébullition. La solution alcoolique étendue d'eau sodique laisse déposer une huile qui est lavée à l'eau puis rectifiée.

Analyse. — Substance, 0gr,3263; H^2O, 0gr,1755; CO^2, 0gr,7716 — soit en centièmes, trouvé : C, 64.48; H, 5.975 — calculé pour $CO{<}^{OC^6H^5}_{OC^2H^5}$: C, 65.05; H, 6.02.

Propriétés. — Le carbonate de phényle éthyle est un liquide incolore doué d'une odeur très caractéristique de fruit (fraise), soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Point d'ébullition sous 755 mm., 202-210°; sous 30 mm., 123°; densité à 0°, 1,1228, tandis que Bender (1) donne pour ce corps : densité à 0°, 1,125.

Pawlewski (2) donne comme point d'ébullition 200-210° et comme densité à 0°, 1,1134.

Fatianow (3) donne comme point d'ébullition 234° et comme densité à 0°, 1,117.

C. — *Carbonate de phényle propyle.*

Préparation. — 1 molécule de carbonate de phényle et 1 molécule d'urée sont chauffées 65 heures dans 400 cc. d'alcool propylique normal. La solution alcoolique, étendue d'eau sodique, laisse déposer une huile jaune qui, lavée à l'eau, est rectifiée.

Analyse. — Substance, 0gr,3831; H^2O, 0gr,2440; CO^2, 0gr,9316 — soit en centièmes, trouvé : C, 66.32; H, 7.07 — calculé pour $CO{<}^{OC^6H^5}_{OC^3H^7}$: C, 66.66; H, 6.66.

Propriétés. — Le carbonate de phényle propyle est un liquide

(1) Bender, *loc. cit.*
(2) Pawlewski, *D. ch. G.*, t. 17, p. 1205.
(3) Fatianow, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1864, p. 477.

incolore à odeur agréable de fruit. Point d'ébullition sous 750 mm., 210-220°; sous 30 mm., 120-130°; densité à 0°, 1,0756.

D. — *Carbonate de phényle isopropyle.*

Préparation. — Analogue à celle du carbonate de phényle propyle, mais avec l'alcool isopropylique secondaire.

Analyse. — Substance, 0gr,3313; H^2O, 0gr,1965; CO^2, 0gr,8153 — soit en centièmes, trouvé : C, 67.11; H, 6.59 — calculé pour $CO{<}^{OC^6H^5}_{OC^3H^7}$: C, 66.66; H, 6.66.

Propriétés. — Cet éther est un liquide incolore. Point d'ébullition sous 750 mm., 220°; sous 70 mm., 141-142°.

E. — *Carbonate de phényle isobutyle.*

Préparation analogue aux précédentes, mais avec le méthyl-propanol 2.3 qui bout à 108°.

La préparation, effectuée avec l'urée, donne de bons rendements, mais par suite de la formation d'allophanate de butyle qui souille le carbonate, les chiffres donnés à l'analyse s'éloignent un peu de la théorie.

Préparation. — 1 molécule de carbonate de phényle et 2 molécules de pyridine sont chauffées dans du méthyl-propanol (2.3) à l'ébullition pendant 24 heures. La solution alcoolique étendue d'eau chlorhydrique laisse déposer une huile jaune qui est lavée à l'eau, puis distillée.

Analyse. — Substance, 0gr,3132; H^2O, 0gr,2437; CO^2, 0gr,7710 — soit en centièmes, trouvé : C, 67.15; H, 8.60 — calculé pour $CO{<}^{OC^6H^5}_{OC^4H^9}$: C, 68.04; H, 7.21.

Propriétés. — Cet éther est un liquide incolore à odeur aromatique agréable, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Point d'ébullition sous 750 mm., 220-225°; sous 30 mm., 130°; densité à 0°, 0,9941.

F. — *Carbonate de phényle isoamyle.*

Il est préparé comme le précédent à l'aide de l'urée, encore mieux avec la pyridine. Mais si l'on effectue cette préparation en chauffant le carbonate de phényle, la pyridine et l'alcool amylique à 130°, on obtient l'éther mixte mélangé d'une très forte proportion de carbonate double d'amyle qu'on peut obtenir pur en prolongeant l'ébullition pendant 48 heures.

Préparation. — Le carbonate de phényle amyle a été obtenu en chauffant 15 heures à 100°, 1 molécule de carbonate de phényle avec 1 molécule de pyridine et de l'alcool isoamylique primaire méthylbutanols 2.4 et 2.1.

Analyse. — Substance, 0gr,4035; H^2O, 0gr,2589; CO^2, 1gr,0222 — soit en centièmes, trouvé : C, 69.09; H, 7.12 — calculé pour $CO<^{OC^6H^5}_{OC^5H^{11}}$: C, 69.28; H, 7.30.

Propriétés. — Cet éther est un liquide incolore soluble dans les dissolvants organiques et d'odeur agréable. Point d'ébullition sous 760 mm., 220°; sous 60 mm., 120-130°; densité à 0°, 1,00.

G. — *Carbonate de phényle allyle.*

Il est obtenu soit à l'aide de l'urée, soit avec la pyridine.

Préparation. — 1 molécule de carbonate de phényle et 1 molécule de pyridine sont chauffées 18 heures à l'ébullition de l'alcool allylique. La solution alcoolique étendue d'eau chlorhydrique laisse déposer une huile qui lavée à l'eau est distillée.

Analyse. — Substance, 0gr,3820; H^2O, 0gr,7850; CO^2, 0gr,9333 — soit en centièmes, trouvé : C, 66.64; H, 5.20 — calculé pour $CO<^{OC^6H^5}_{OC^3H^5}$: C, 67.40; H, 5.60.

Propriétés. — Cet éther est un liquide incolore à odeur désagréable alliacée, soluble dans les dissolvants organiques. Point d'ébullition sous 70 mm., 130°.

N° 188. — Sur les phényluréthanes des éthers et des nitriles de quelques oxyacides; par M. E. LAMBLING.

A. W. Hoffmann a montré que l'isocyanate de phényle se combine facilement aux alcools gras ou aromatiques pour donner les phényluréthanes de ces alcools, et cette réaction a été étendue par ses élèves à un grand nombre d'autres corps présentant une ou plusieurs fois la fonction alcool primaire ou secondaire (glycérine, érythrite, mannite, etc.) ou la fonction phénol (phénol, résorcine, pyrogallol) (1). Il n'est pas certain néanmoins que cette réaction ait un caractère absolument général. Ainsi M. F. Gumpert (2) rapporte que l'isocyanate de phényle ne réagit que difficilement à 150-170°

(1) A. W. Hoffmann, *Liebig's Ann.*, t. 74, p. 16; *D. ch. G.*, t. 4, p. 249. — H. Lloyd Snape, *D. ch. G.*, t. 18, p. 2428. — Tesmer, *ibid*, t. 18, p. 968.
(2) F. Gumpert, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 32, p. 278.

en tube scellé sur l'orthonitrophénol, et qu'avec l'acide picrique on n'obtient plus de condensation du tout. Il semble donc, d'après ce chimiste, que l'acidité croissante de l'oxhydryle dans les dérivés nitrés du phénol suspend progressivement l'action de l'isocyanate.

J'ai repris cette étude en me proposant d'établir l'action de voisinage que peuvent exercer à ce point de vue, sur l'oxhydryle alcoolique, des groupements divers, tels que C^6H^5, CAz, CO, etc., dont l'influence acidifiante est établie pour un grand nombre de composés (1). Si des actions de ce genre s'exercent réellement, on devra évidemment en tenir le plus grand compte, lorsqu'on se sert de l'isocyanate de phényle pour démontrer l'existence de fonctions alcooliques dans les corps organiques.

Il convenait, bien entendu, pour établir clairement une telle influence, d'étudier toujours comparativement ce qui se passe dans des corps à constitution analogue où ces groupes font défaut. J'ai donc fait agir l'isocyanate de phényle d'une part sur les éthers glycolique, lactique et β-oxybutyrique, et d'autre part sur le nitrile glycolique, l'éther et le nitrile trichlorolactiques, l'éther et le nitrile phénylglycoliques.

Disons immédiatement que tous ces corps ont donné des phényluréthanes, et avec d'excellents rendements.

I. — *Phényluréthane du glycolate d'éthyle* $\begin{array}{l} CH^2.O.COAzH.C^6H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}$.

On chauffe au bain d'huile à 130°, pendant vingt minutes, des quantités équimoléculaires d'isocyanate de phényle et d'éther. Par refroidissement le produit de la réaction se prend en une masse de cristaux aiguillés que l'on fait recristalliser dans un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole. On obtient ainsi des amas soyeux qui sont des prismes allongés microscopiques, fusibles à 65°, facilement solubles dans l'alcool, d'où l'eau les reprécipite en fines aiguilles microscopiques, très solubles dans l'éther et dans le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 58.69; H, 5.96; Az, 6.43 — calculé : C, 59.01; H, 5.85; Az, 6.31.

Ce composé, bouilli pendant quelques instants avec la quantité théorique de soude en solution étendue, se dissout rapidement, et la solution traitée par l'acide chlorhydrique donne un précipité en tablettes quadrangulaires microscopiques, fusibles à 134-135°

(1) Voyez notamment A. HALLER, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 16, p. 403.

et qui représentent la *phényluréthane de l'acide glycolique* $CH^2O.COAzH.C^6H^5 \atop | \atop CO^2H$. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool d'où l'eau le précipite en tablettes quadrangulaires, soluble dans l'éther, moins soluble dans le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 54.93; H, 4.65; Az, 7.26 — calculé : C, 55.38; H, 4.61; Az, 7.18.

II. — *Phénylurétbane du lactate d'éthyle* $CH^3\text{-}CHO.COAzH.C^6H^5 \atop | \atop CO^2.C^2H^5$.

La combinaison s'opère facilement à 160-180°, en une vingtaine de minutes. L'huile rouge brun obtenue est dissoute dans un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole, qui produit un précipité de diphénylurée d'autant plus abondant, à partir d'une certaine limite, que l'on a chauffé plus longtemps. On filtre, on chasse le dissolvant et on épuise plusieurs fois par de l'éther de pétrole chaud qui enlève le lactate d'éthyle non entré en réaction. Il reste finalement une huile rougeâtre, qu'on ne peut ni amener à cristallisation, ni distiller, parce qu'elle se décompose avec production de grandes quantités de diphénylurée. Cette huile est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Analyse de deux échantillons provenant de deux préparations différentes. — Trouvé : C, 60.86 et 60.37 ; H, 6.37 et 6.16; Az, 5.67 et 5.76 — calculé : C, 60.76; H, 6.33; Az, 5.91.

Ce composé, traité à froid par de la soude à 10 0/0 environ, se prend en une masse cristallisée, qui traitée à chaud par l'alcool absolu fournit par refroidissement des prismes allongés microscopiques, très solubles dans l'eau, beaucoup moins solubles dans l'alcool absolu, et qui sont la *phénylurétbane du lactate de sodium* $CH^3\text{-}CHO.COAzH.C^6H^5 \atop | \atop CO^2Na$.

Analyse. — Trouvé : C, 51.59; H, 4.34; Az, 5.91 ; Na, 9.90 — calculé : C, 51.94; H, 4.33; Az, 6.06; Na, 9.96.

De la solution aqueuse de ce sel, l'acide chlorhydrique précipite la *phénylurétbane de l'acide lactique* $CH^3\text{-}CHO.COAzH.C^6H^5 \atop | \atop CO^2H$, en petites tablettes irrégulières, microscopiques, fusibles à 139-140°, très solubles dans l'alcool et l'éther froids, moins solubles dans le chloroforme qui l'abandonne en fines aiguilles.

Analyse. — Trouvé : C, 56.95; H, 5.37; Az, 6.97 — calculé : C, 57.41; H, 5.26; Az, 6.70.

III. — *Phényluréthane du β-oxybutyrate d'éthyle*

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CHO.CO.AzH.C^6H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}CO^2.C^2H^5 \end{array}$$

L'opération est conduite comme pour le lactate d'éthyle, et le produit obtenu est de même une huile rougeâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, que l'on ne peut ni amener à cristallisation, ni distiller. Deux échantillons provenant de deux préparations différentes ont donné à l'analyse les résultats que voici :

Analyse. — Trouvé : C, 62.24 et 62.32; H, 6.84 et 7.04; Az, 5.77 et 5.87 — calculé : C, 62.15; H, 6.77; Az, 5.58.

IV. — *Phényluréthane du nitrile glycolique* $\begin{array}{l} CH^2.O.COAzH.C^6H^5 \\ | \\ CAz \end{array}$.

Les deux composants s'unissent facilement à 130°, en donnant un liquide rouge brun qui par refroidissement se prend en une masse de cristaux aiguillés. Par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole on obtient de beaux prismes microscopiques allongés, groupés en étoiles, fusibles à 74-75°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 61.39; H, 4.56; Az, 15.99 — calculé : C, 61.36; H, 4.54; Az, 15.91.

V. — *Phényluréthane du trichlorolactate d'éthyle*

$$\begin{array}{l} CCl^3\text{-}CHO.COAzH.C^6H^5 \\ | \\ CO^2.C^2H^5 \end{array}$$

La combinaison s'effectue en trois quarts d'heures à 180-190°. L'huile rougeâtre obtenue est lavée à l'éther de pétrole froid, qui abandonne par évaporation un peu d'une huile jaunâtre, se prenant peu à peu en cristaux. L'analyse ayant montré que ces cristaux sont l'uréthane cherchée, on les rajoute à la masse restante qui se prend rapidement en un amas de cristaux mamelonnés. Par recristallisation dans un mélange d'éther (1 p.) et d'éther de pétrole (4 p.) on obtient des aiguilles prismatiques microscopiques, fusibles à 57,5°, un peu solubles dans l'eau chaude, facilement solubles à froid dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 42.08; H, 3.59; Az, 4.14; Cl, 31.16 — calculé : C, 42.29; H, 3.52; Az, 4.11; Cl, 31.27.

Par saponification de ce composé on obtient directement un anhydride que je décrirai dans une note spéciale.

VI. — *Phényluréthane du nitrile trichlorolactique*

$$CCl^3\text{-}\underset{\substack{|\\ CAz}}{C}HO.COAzH.C^6H^5$$

On chauffe au bain d'huile pendant une heure, à 130-140°, un mélange de cyanhydrate de chloral et d'isocyanate de phényle. Le liquide rougeâtre obtenu, mis en contact avec de l'éther de pétrole, se prend rapidement en une masse cristallisée que l'on lave à l'eau pour enlever l'excès de cyanhydrate et que l'on sèche sur plâtre. On épuise ensuite par un mélange d'éther (1 p.) et d'éther de pétrole (4 p.) qui fournit par refroidissement une poudre cristalline confuse, fusible à 115-116°, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 40.92; H, 2.29; Az, 9.56; Cl, 36.04 — calculé : C, 40.88; H, 2.38; Az, 9.54; Cl, 36.28.

VII. — *Phényluréthane de l'éther phénylglycolique*

$$C^6H^5\text{-}\underset{\substack{|\\ CO^2.C^2H^5}}{C}HO.COAzH.C^6H^5$$

L'opération est conduite comme pour le nitrile trichlorolactique. La masse solide obtenue est recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, qui fournit par refroidissement et concentration des aiguilles microscopiques groupées en petits choux-fleurs, fusibles à 93°, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 68.23; H, 5.68; Az, 4.66 — calculé : C, 68.18; H, 5.58; Az, 4.68.

Ce composé, bouilli un instant avec la quantité de soude aqueuse théoriquement nécessaire à la saponification, se dissout entièrement, puis le liquide, encore chaud, se trouble par suite de la formation d'un précipité cristallin qui augmente par le refroidissement. Ce corps, recristallisé dans l'alcool est en paillettes brillantes, fusibles à 146°, affectant au microscope la forme de tablettes losangiques. Il représente la *phénylglycolanilide*

$$C^6H^5.CHOH.CO.AzH.C^6H^5$$

que M. A. Haller (1) a obtenue par l'action de l'isocyanate de phényle sur l'acide phénylglycolique (Az 0/0 trouvé, 6.89; calculé, 6.63).

Les eaux mères de ces cristaux, traitées par de l'acide chlorhydrique laissent précipiter la *phénuluréthane de l'acide phénylglycolique*, en aiguilles microscopiques, fusibles à 146°, solubles dans l'éther, d'où l'éther de pétrole précipite le corps en cristaux fusiformes, assemblés en étoiles, solubles aussi dans l'alcool, dans le chloroforme qui abandonne par évaporation des losanges ou des prismes courts, taillés en pointes aux deux extrémités. Ces cristaux sont rapidement dissous par la solution de carbonate de soude, puis le liquide limpide obtenu se prend presque instantanément en une masse de cristaux en aiguilles, qui représentent le sel de soude correspondant.

Analyse. — Trouvé : C, 66.38; H, 4.71; Az, 5.28 — calculé : C, 66.42; H, 4.82; Az, 5.17.

VIII. — *Phényluréthane du nitrile phénylglycolique*

$$C^6H^5\text{-}\underset{\substack{|\\ CAz}}{CHO}.CO.AzH.C^6H^5$$

La combinaison s'opère aisément à 110°. La masse obtenue, lavée à l'éther de pétrole, est ensuite épuisée par le mélange d'éther et d'éther de pétrole, qui abandonne la phényluréthane cherchée sous la forme d'aiguilles ou de prismes microscopiques, fusibles à 105°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 71.50; H, 4.45; Az, 11.26. — calculé : C, 71.43; H, 4.76; Az, 11.11.

On voit donc que, dans ces divers composés, les groupements CAz, C^6H^5, CO, CCl^3 n'ont pas exercé d'influence sensible sur la fixation de l'isocyanate de phényle par l'oxhydryle alcoolique voisin. Il est possible néanmoins que dans d'autres composés, des actions de voisinage du genre de celles que nous avons considérées puissent suspendre ou modifier l'action de l'isocyanate.

N° 189. — Sur les phényluréthanes de quelques corps à fonction alcool tertiaire; par **M. E. LAMBLING.**

Au cours d'un travail qui a pris par la suite une autre direction, j'ai eu l'occasion de faire réagir l'isocyanate de phényle sur un certain nombre de corps à fonction alcool tertiaire, à savoir le

(1) A. Haller, *Comptes rendus*, t. 121, p. 189.

triméthylcarbinol, l'hydrate d'amylène, l'α-oxyisobutyrate d'éthyle et la pinacone. Je crois utile de décrire ici sommairement les réactions que j'ai observées, l'action du carbanile sur les alcools tertiaires n'ayant pas encore été, à ma connaissance, méthodiquement étudiée.

I. — *Triméthylcarbinol.*

Dix grammes de triméthylcarbinol sont chauffés au bain d'huile à 110°, avec une quantité équimoléculaire (15 gr.) d'isocyanate de phényle. Au bout de vingt minutes, on laisse refroidir et on épuise la masse solide obtenue, par de l'éther de pétrole qui fournit une abondante cristallisation en aiguilles légères, fusibles à 134-135°, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Ce corps est la *phényluréthane du triméthylcarbinol* $(CH^3)^3CO.COAzH.C^6H^5$. Les rendements sont presques théoriques; il ne se produit accessoirement qu'une petite quantité de diphénylurée.

Analyse. — Trouvé : C, 68.44; H, 7.92; Az, 7.65 — calculé : C, 68.39; H, 7.77; Az, 7.25.

II. — *Hydrate d'amylène.*

Dix grammes d'hydrate d'amylène, distillant de 101 à 104°, sont chauffés pendant une heure à 135° avec 12 gr. d'isocyanate de phényle. Dès 100°, il se dégage un peu d'acide carbonique et des cristaux de diphénylurée apparaissent dans la masse. Par refroidissement le tout se prend en un amas de cristaux auquel l'éther de pétrole enlève un corps cristallisant en fines aiguilles, fusibles à 42°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole, et qui représente la *phényluréthane de l'hydrate d'amylène* $\begin{matrix}(CH^3)^2CO.CO.AzH.C^6H^5\\ | \\ C^2H^5\end{matrix}$. Il reste insoluble dans l'éther de pétrole une assez grande quantité de diphénylurée, indiquant donc la réaction d'une certaine quantité d'eau sur l'isocyanate de phényle.

Analyse. — Trouvé : C, 70.09; H, 8.08; Az, 6.98 — calculé : C, 69.56; H, 8.21; Az, 6.76.

III. — *α-Oxyisobutyrate d'éthyle.*

On chauffe à 180°, pendant une vingtaine de minutes, le mélange des deux corps. Quand on constate qu'une goutte du liquide, portée sur un verre de montre et traitée par un peu d'éther de pétrole se prend en une masse compacte, on laisse refroidir et on

provoque la cristallisation de toute la masse à l'aide des cristaux obtenus d'abord. On fait enfin recristalliser le produit dans de l'éther de pétrole additionné d'un peu d'éther ordinaire. On obtient ainsi de longues et fines aiguilles soyeuses, fusibles à 77°,5, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 62.08; H, 7.01; Az, 5.47 — calculé : C, 62.15; H, 6.77; Az, 5.58.

Ces nombres correspondent à la *phényluréthane de l'α-oxyisobutyrate d'éthyle* $\begin{array}{l}(CH^3)^2CO.CO.AzH.C^6H^5 \\ | \\ CO^2.C^2H^5\end{array}$.

En faisant bouillir un instant ce composé avec la quantité de soude aqueuse théoriquement nécessaire à la saponification, on obtient une dissolution complète, et par refroidissement il se précipite un corps cristallisé en paillettes micacées, fusibles à 130° et présentant la composition et les propriétés de l'*anilide de l'acide α-oxyisobutyrique* $(CH^3)^2COH.CO.AzHC^6H^5$, décrite par M. Tigerstedt (1).

Analyse. — Trouvé : C, 66.36; H, 7.11; Az, 7.81 — calculé : C, 67.04; H, 7.26; Az, 7.82.

Les eaux-mères de ces cristaux, traitées par la quantité théorique d'acide chlorhydrique, donnent un précipité cristallin en petits prismes ou en aiguilles microscopiques, fusibles à 129°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, moins solubles dans le chloroforme, et qui représentent la *phényluréthane de l'acide α-oxyisobutyrique* $\begin{array}{l}(CH^3)^2CO.COAzH.C^6H^5 \\ | \\ CO^2H\end{array}$.

Analyse. — Trouvé : C, 58.61; H, 5.79; Az, 6.22 — calculé : C, 59.19; H, 5.82; Az 6.17.

IV. — *Pinacone.*

On chauffe au bain d'huile à 150-160° un mélange de pinacone bien sèche (1 mol.) et d'isocyanate de phényle (2 mol.). Il se produit un vif dégagement d'acide carbonique en même temps qu'il distille une petite quantité d'un liquide à odeur vive, menthée, accompagnée de quantités assez considérables de diphénylurée. Dans le ballon il reste un résidu cristallin, associé à des produits visqueux, et dont on n'a pu retirer, en fait de corps définis, que de la diphénylurée. Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de cette réaction.

(1) Tigerstedt, *D. ch. G.*, t. 25, p. 2927.

Comme le liquide distillé a une odeur très semblable à celle que l'on observe en faisant bouillir de la pinacone avec de l'acide sulfurique étendu, il est vraisemblable qu'il s'est formé de la pinacoline. L'isocyanate aurait donc joué ici ce rôle de déshydratant sur lequel M. A. Haller (1) a appelé l'attention et qu'il a mis à profit dans un grand nombre de réactions.

N° 190. — Sur des dicétones du tétrahydro-β-oxazol dérivées des phényluréthanes de quelques oxyacides; par M. E. LAMBLING.

On a vu que lorsqu'on traite par l'isocyanate de phényle des éthers-alcools du type

$$R\text{-}CHOH\text{-}CO^2R'$$

on obtient des phényluréthanes de formule

$$\begin{array}{l} R.CHO.COAzH.C^6H^5 \\ \,| \\ CO^2R' \end{array}$$

dont les acides libres s'obtiennent aisément par saponification de l'éther et décomposition du sel de soude formé au moyen d'un acide fort (2). Lorsqu'on fait bouillir ces acides avec de l'eau, ils fournissent par déshydratation des anhydrides internes du type

$$\begin{array}{l} R\text{-}CHO\text{-}COAzC^6H^5 \\ \,| \qquad\qquad / \\ CO \end{array}$$

qui représentent des dicétones du tétrahydro-β-oxazol :

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} O \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ H^2C \text{———} AzH \end{array} & \qquad & \begin{array}{c} O \\ {}^{H}_{R}{>}C \diagup \quad \diagdown CO \\ OC \text{———} Az\text{-}C^6H^5 \end{array} \end{array}$$

Tétrahydro β-oxazol. — Dicétones obtenues.

Quelques-uns de ces anhydrides se produisent aussi directement au moment de la saponification de l'éther correspondant.

J'ai obtenu de tels composés en partant des phényluréthanes du lactate d'éthyle, du trichlorolactate d'éthyle, du glycolate d'éthyle, du phénylglycolate d'éthyle et de l'α-oxyisobutyrate d'éthyle, ou des phényluréthanes des acides correspondants.

(1) A. Haller, *Comptes rendus*, t. 114, p. 1326.

(2) Voyez les deux notes précédentes.

I. — *Dicétone dérivée de la phényluréthane de l'acide lactique.*

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau la phényluréthane de l'acide lactique, on constate que déjà au bout d'une heure, le filtrat laisse précipiter par refroidissement des aiguilles qui, lavées à l'eau, sont neutres au papier de tournesol. Elles sont en outre insolubles dans une solution concentrée et froide de carbonate de soude, tandis que l'acide primitif est dissous rapidement et avec effervescence. Bouillis avec la même solution, ces cristaux se dissolvent assez rapidement, et le liquide refroidi demeure limpide et laisse précipiter en présence de l'acide chlorhydrique les tablettes irrégulières caractéristiques de la phényluréthane de l'acide lactique.

On obtient le même composé lorsqu'on saponifie directement par de l'eau bouillante la phényluréthane de l'éther lactique, l'acide libre produit se déshydratant au sein de l'eau bouillante au fur et à mesure qu'il prend naissance.

Cet anhydride est en aiguilles microscopiques, fusible à 141°, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'acide acétique glacial.

Analyse. — Trouvé : C, 62.57; H, 4.80; Az, 7.45. Un essai cryoscopique avec l'acide acétique glacial comme solvant a donné d'autre part : concentration, 1.211 0/0; abaissement, 0°.245; poids moléculaire trouvé, 193. Ces résultats concordent bien avec la formule

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CHO.COAzC^6H^5 \\ \;| \diagup \\ CO \end{array}$$

qui exige : C, 62.82; H, 4.71; Az, 7.33, et qui correspond à un poids moléculaire égal à 191.

J'avais en mains cet anhydride et les quatre autres dont la description va suivre, lorsque j'ai eu connaissance d'un travail tout récent de M. Morris W. Travers (1) qui a isolé le même composé du produit de l'action de l'isocyanate de phényle sur l'acide et l'éther lactique.

En faisant réagir le carbanile sur l'acide lactique, M. Travers a obtenu une masse cristallisée, dans laquelle il n'a pu caractériser que la diphénylurée, mais qui chauffée dans un tube à 150° fournit un sublimé cristallisé, fusible à 141° et soluble à chaud dans l'ammoniaque aqueuse. De cette solution, l'acide chlorhydrique précipite un acide qui, à 147°, perd de l'eau en régénérant le composé fusible

(1) Morris W. Travers, *The action of phenylisocyanate on certain hydroxy-acids and their esters.* Londres, 1898.

à 141°. En traitant d'autre part l'éther lactique par l'isocyanate de phényle, M. Travers a obtenu un produit de condensation qu'il n'a pas essayé d'isoler et qui en présence de l'acide chlorhydrique à 100° lui a fourni directement le même anhydride fusible à 141°. Pour l'anhydride, M. Travers a été conduit par ses déterminations à la formule en chaîne fermée que j'ai moi-même adoptée; quant à l'acide, il le représente par le schéma :

$$C^6H^5.Az<\begin{matrix}CO^2H\\CO\text{-}CHOH.CH^3\end{matrix}.$$

Mais cette formule est en contradiction formelle avec la suite très régulière des réactions qui m'ont conduit successivement de la phényluréthane de l'éther à celle du sel de soude, puis à celle de l'acide libre, puis enfin à l'anhydride.

J'ajouterai immédiatement que M. Travers a essayé la même réaction sur un éther oxybutyrique (il ne dit pas lequel) et qu'il a obtenu, en opérant comme pour l'éther lactique un acide fusible à 112°,5 et un corps se comportant comme l'anhydride de cet acide et fusible à 86°,5, mais en quantités trop faibles pour qu'il ait pu les analyser.

II. — *Dicétone dérivée de la phényluréthane de l'éther trichlorolactique.*

La phényluréthane de l'éther trichlorolactique, encore à l'état huileux, traitée par de la soude aqueuse à 10 0/0 environ, se prend immédiatement en masse avec échauffement sensible. Traitée par l'alcool bouillant, cette masse fournit par refroidissement de fines aiguilles fusibles à 202° et assemblées en un feutrage solide, tout-à-fait caractéristique. On obtient le même produit en traitant l'uréthane déjà cristallisée par de la soude à 10 0/0. Le rendement est d'environ 50 0/0 du poids de phényluréthane mis en œuvre.

Analyse. — Trouvé : C, 46.27; H, 2.00; Az, 5.44; Cl, 27.03. L'examen cryoscopique a donné les résultats suivants :

Dans le benzène :

Concentrations.	Abaissements.	Poids moléculaires.
0.5374 %	0°11	239
0.7414	0,15	242

Dans le phénol :

Concentrations.	Abaissements.	Poids moléculaires.
0.7584	0,24	233
1.1313	0,375	226

Ces résultats s'accordent bien avec la formule

$$\begin{array}{l} CHCl^2\text{-}CHO\text{-}COAz C^6H^5 \\ \quad\quad\ \ | \\ \quad\quad\ CO \end{array}$$

qui correspond à un poids moléculaire de 260 et qui exige : C, 46.15; H, 2.69; Az, 5.38; Cl, 27.31.

La transformation du groupe $-CCl^3$ en $-CHCl^2$ implique qu'il s'est produit des phénomènes de réduction. Aussi bien la réaction est complexe. Pendant l'action de la soude, on perçoit une forte odeur de phénylcarbylamine, ce qui suppose une réduction du groupe COAz.

D'ailleurs, dans son travail sur la transformation de l'éther trichlorolactique en acide tartronique sous l'action des lessives alcalines chaudes, Pinner (1) signale aussi l'acide dichloracétique comme produit accessoire, et l'on verra dans un instant, que par l'action de la soude sur l'uréthane du nitrile trichlorolactique, il se produit de la dichloracétanilide. On peut donc admettre pour l'anhydride en question une formule en $-CHCl^2$ et non en $=CCl^2$, cette dernière étant d'ailleurs contredite par ce fait que le corps mis en solution benzénique ne manifeste aucune tendance à s'ajouter du brome.

Dans le but de contrôler la formule que je viens de discuter, j'ai étudié l'action de la soude sur l'uréthane du nitrile trichlorolactique. Pour que la réaction marche bien, il faut agiter avec de la soude aqueuse à 8 0/0 environ, une solution saturée à froid de la phényluréthane du nitrile dans un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole. Après quelques minutes, il se précipite à la limite de séparation des deux liquides un corps blanc que l'on fait recristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Ce sont de fines aiguilles en amas étoilés, fusibles à 150° et solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Analyse. — Trouvé : C, 46.61; H, 2.37: Az, 10.83; Cl, 27.91. L'examen cryoscopique donne d'autre part, avec le benzène comme solvant :

Concentrations.	Abaissements.	Poids moléculaires.
0.568 %	0°115	242
1.445	0,28	253
2.306	0,47	240

(1) Pinner, *D. ch. G.*, t. **18**, p. 753 et 2852.

Ces résultats s'accordent bien avec la formule

$$\begin{array}{l} CHCl^2\text{-}CHO.COAzH.C^6H^5 \\ \quad | \\ \quad CAz \end{array}$$

qui exige : C, 46.33; H, 3.08; Az, 10.81; Cl, 27.41 et qui correspond à un poids moléculaire de 259.

Ce composé, chauffé avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique est saponifié, mais on obtient non pas l'acide

$$\begin{array}{l} CHCl^2\text{-}CHO.COAzH.C^6H^5 \\ \quad | \\ \quad CO^2H \end{array},$$

mais directement l'anhydride

$$\begin{array}{l} CHCl^2\text{-}CHO.COAz.C^6H^5 \\ \quad | \quad\quad / \\ \quad CO \end{array},$$

fusible à 202° et facilement reconnaissable au feutrage tout-à-fait spécial qu'il forme par ses aiguilles enchevêtrées.

On peut aussi passer directement de la phényluréthane du nitrile trichlorolactique à l'anhydride fusible à 202°; il suffit de chauffer cette uréthane en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré ou de la faire bouillir avec une solution de carbonate de sodium.

La solution aqueuse de soude que l'on a fait agir sur la solution éthérée de la phényluréthane du nitrile trichlorolactique, abandonne, lorsqu'on l'acidifie par un acide, des aiguilles fusibles à 116°, présentant la composition et les propriétés de la dichloracétanilide, $CHCl^2\text{-}CO.AzH.C^6H^5$.

Analyse. — Trouvé : C, 47.05; H, 3.41; Az, 7.01; Cl, 34.45. — calculé C, 47.06; H, 3.43; Az, 6.86; Cl, 34.80. L'examen cryoscopique avec le benzène comme solvant, donne : concentration, 0,749 0/0; abaissement : 0°,18; poids moléculaire trouvé, 204; calculé 204.

III. — *Dicétone dérivée de la phényluréthane de l'acide glycolique.*

La phényluréthane de l'acide glycolique bouillie avec de l'eau, fournit au bout de très peu de temps par filtration une cristallisation en aiguilles tout-à-fait différentes des tablettes quadrangulaires de

l'acide dont on est parti. Ce corps fond à 121°; il est neutre au papier, insoluble à froid et dans la dissolution saturée de carbonate de soude; à chaud il se dissout dans cette dissolution et du liquide refroidi, l'acide chlorydrique précipite les tablettes quadrangulaires caractéristiques de la phényluréthane de l'acide.

Analyse. — Trouvé : C, 60.54; H, 4.19; Az, 7.26. Ces nombres concordent avec la formule $\begin{array}{l} CH^2.O.COAz.C^6H^5 \\ | \\ CO \end{array}$ qui exige : C, 61.02, H, 3.95; Az, 7.18.

IV. — *Dicétone dérivée de la phényluréthane de l'acide phénylglycolique.*

Bouillie avec l'eau, cette phényluréthane se deshydrate et donne un anhydride qui cristallise par refroidissement du filtrat en aiguilles microscopiques, neutres au papier, fusibles à 121°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Ce corps est insoluble à froid dans la solution saturée de carbonate de sodium, mais il se dissout à chaud et la liqueur traitée par l'acide chlorhydrique laisse précipiter la phényluréthane de l'acide phénylglycolique sous la forme d'aiguilles que le choroforme dissout facilement et qu'il abandonne par évaporation sous la forme de losanges microscopiques, caractéristiques de l'acide libre. Quelques gouttes de la solution de carbonate de soude dissolvent instantanément ces cristaux, puis la solution limpide se trouble par suite de la cristallisation du sel de soude.

Analyse. — Trouvé : C, 70.59; H, 4.72; Az, 5.55. Ces nombres concordent avec la formule $\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CHO.COAz.C^6H^5 \\ \quad | \\ \quad CO \end{array}$ qui exige : C, 71.15; H, 4.35; Az, 5.53.

V. — *Dicétone dérivée de la phényluréthane de l'acide α-oxyisobutyrique.*

Cette phényluréthane bouillie avec de l'eau donne, par refroidissement du filtrat un corps cristallisé en tablettes quadrangulaires microscopiques, fusibles à 118-119°, soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans le chloroforme. Il est insoluble à froid dans la solution saturée de carbonate de sodium, mais s'y dissout rapidement à l'ébullition. Cette solution reste limpide à froid, et abandonne, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, les aiguilles caractéristiques de la phényluréthane de l'acide.

Analyse. — Trouvé : C, 64.35; H, 5.40; Az, 6.87. La formule

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2\text{-}CO.COAzC^6H^5 \\ \;\;| \\ \;CO \diagup\end{array}$$

exige : C, 64.39; H, 5.36; Az, 6.83.

J'ai cherché ce que devenait la réaction avec des corps du type

$$\begin{array}{l}R\text{-}CHO.COAzH.C^6H^5 \\ \;| \\ CH^2\text{-}CO^2R'\end{array} \quad \text{ou bien} \quad C^6H^4 < \begin{array}{ll}O.COAzH.C^6H^5 & (1) \\ CO^2R & (2)\end{array},$$

dans lesquels la chaîne fermée produite par la déshydratation serait à six sommets. Mais, d'une part, avec la phényluréthane de l'éther β-oxybutyrique que j'ai décrite précédemment, je ne suis encore arrivé à aucun résultat net; et d'autre part, avec la phényluréthane du salicylate de méthyle, je n'ai pas pu obtenir par la saponification la phényluréthane de l'acide, mais seulement de la salicylanilide.

Je me propose d'étendre l'étude de cette réaction aux phényluréthanes d'autres éthers-alcools, tels que le malate, le tartrate, le citrate d'éthyle, et de rechercher aussi ce que devient le phénomène avec des dérivés sulfonés. On conçoit que la réaction puisse être étendue encore dans d'autres directions.

N° 191. — Action du chlorure cuivreux sur les nitriles; par M. Ch. RABAUT.

On sait avec quelle facilité le chlorure cuivreux donne des combinaisons cristallisées avec un grand nombre de corps non saturés tels que l'hydrogène phosphoré, l'oxyde de carbone, l'acétylène, etc. Les nitriles présentant comme ce dernier corps une triple liaison, je me suis demandé si ces corps ne seraient susceptibles de s'unir au chlorure cuivreux.

En solution ammoniacale, il n'y a aucune réaction, mais il en est autrement dans le cas d'une solution chlorhydrique du chlorure cuivreux : en effet, les nitriles à fonction simple s'unissent en donnant des combinaisons cristallines de formule variable suivant le nitrile employé.

Ces combinaisons sont insolubles dans l'eau et dans les solvants neutres. Traitées par un excès d'eau ou par une solution alcaline, elles sont dissociées, ce qui explique qu'elles ne puissent se former en solution ammoniacale. Dans cette dissociation, il y a mise en liberté du nitrile employé. Si on opère à chaud, il y a saponification et formation de l'acide correspondant.

Ces combinaisons sont très oxydables à l'air et se décomposent en donnant naissance au nitrile et à du chlorure cuivrique.

Si le nitrile employé a un autre groupe fonctionnel quelconque,

il n'y a plus de combinaison. Il y a là un exemple fort curieux de l'influence réciproque de deux fonctions d'un même composé l'une sur l'autre.

Voici le détail de mes expériences :

SÉRIE GRASSE : *Nitrile formique.* — Est complètement absorbé par une solution saturée de Cu^2Cl^2 dans HCl. On obtient des cristaux incolores, très oxydables à l'air, dégageant de l'acide cyanhydrique. A l'analyse j'ai obtenu, théorie pour $Cu^2Cl^2+HCAz+2H^2O$: Cu, 48.65; Cl, 27.20; HCAz, 10.34 — trouvé : Cu, 48.94; Cl, 27.20; HCAz, 9.70.

La perte en HCAz est certainement due à la facile dissociation du produit.

Acétonitrile. — Mélangé avec du Cu^2Cl^2 dans HCl, il donne immédiatement un précipité cristallin. Trouvé à l'analyse, théorie pour $2(CH^3.CAz)+Cu^2Cl^2$: Az, 10.00; Cu, 45.35; Cl, 25.35 — trouvé : Az, 9.82; Cu, 45.22; Cl, 25.18.

Propionitrile. — Ne se combine pas au chlorure cuivreux; mais si on le laisse en contact avec une solution chlorhydrique de Cu^2Cl^2, il est saponifié peu à peu et il se dépose des cristaux qui sont un chlorure double cuivrique et ammoniacal. A l'analyse, ces cristaux ont donné, théorie pour $CuCl^2+2(AzH^4Cl)+3H^2O$: Cu, 22.88; Cl, 51.17; Az, 10.09 — trouvé : Cu, 22.49; Cl, 50.83; Az, 10.07.

On obtient les mêmes cristaux lorsqu'on dissout dans du propionitrile du chlorure cuivreux desséché à chaud dans un courant d'acide carbonique.

Le cyanure butyrique normal, le cyanure d'amyle ne réagissent pas avec le chlorure cuivreux; ils sont simplement saponifiés.

Cyanogène. — Est absorbé complètement par le chlorure cuivreux; il se dépose des cristaux jaune clair qui, analysés, ont donné, théorie pour $(CAz)^2+2(Cu^2Cl^2)$: Cu, 56.69; Cl, 31.69 — trouvé : Cu, 56.30; Cl, 31.30.

Dicyanure d'éthylène. — Donne en solution alcoolique un précipité blanc immédiat. Trouvé à l'analyse, théorie pour $(CH^2.CAz)^2+Cu^2Cl^2$: Az, 15.64; Cu, 35.47; Cl, 19.88 — trouvé : Az, 15.82; Cu, 35.56; Cl, 19.96.

SÉRIE AROMATIQUE : *Benzonitrile.* — Donne des cristaux blancs, théorie pour $(C^6H^5.CAz)^2+Cu^2Cl^2$: Az, 6,93; Cu, 31.45; Cl, 17.57 — trouvé : Az, 6.92; Cu, 31.55; Cl, 17.31.

La sensibilité de cette réaction pour le benzonitrile est telle que si à 1 cc. d'une solution alcoolique au 1/10e de benzonitrile on ajoute environ 1 cc. de chlorure cuivreux en solution saturée dans de l'acide chlorhydrique, le mélange des deux liquides se prend

en masse cristalline et le tube peut être impunément retourné sans qu'il s'en échappe une goutte.

Cyanure de benzyle. — Cristaux blancs, théorie pour $4(C^6H^5.CH^2.CAz) + Cu^2Cl^2$: Az, 8.40; Cu, 19.06; Cl, 10.66 — trouvé : Az, 8.50; Cu, 18.91; Cl, 10.31.

Orthotolunitrile. — Cristaux blancs, théorie pour $(C^6H^4.CH^3.CAz) + Cu^2Cl^2$: Az, 4.44; Cu, 40.31; Cl, 22.53 — trouvé : Az, 4.28; Cu, 39.84; Cl, 22.10.

Métatolunitrile. — Ne réagit pas.

Paratolunitrile. — Cristaux blancs, théorie pour $2(C^6H^4.CH^3.CAz) + Cu^2Cl^2$: Az, 6.48; Cu, 29.42; Cl, 16.43 — trouvé : Az, 6.58; Cu, 29.30; Cl, 16.40.

Nitrile de l'acide xylylique $[(C^6H^3)(CH^3_{(1)})(CH^3_{(3)})(CAz_{(4)})]$. — Cristaux blancs, théorie pour $2(C^8H^9.CAz) + Cu^2Cl^2$: Az, 6.08; Cu, 27.61 — trouvé : Az, 6.02; Cu, 27.40.

α-*Naphtonitrile.* — Cristaux blancs, théorie pour $2(C^{10}H^7.CAz) + Cu^2Cl^2$: Az, 5.55; Cu, 25.19 — trouvé : Az, 5.65; Cu, 25.15.

β-*Naphtonitrile.* — Cristaux blancs, théorie pour $2(C^{10}H^7.CAz) + Cu^2Cl^2$: Az, 5.55; Cu, 25.19; Cl, 14.08 — trouvé : Az, 5.54; Cu, 25.05; Cl, 13.91.

Tels sont les résultats obtenus avec les cyanures à fonction simple; si le nitrile a en même temps une autre fonction ou même s'il est chloré, bromé ou nitré, il ne se combine plus au chlorure cuivreux. Tel est le cas des cyanures suivants : acide cyanacétique, nitrile glycolique, propionyl-propionitrile, amygdaline, benzonitrile parachloré, parabromé, paranitré, paratolunitrile orthonitré. De même, j'ai essayé de réaliser cette combinaison avec le nitrile isogéranique (1) et je n'ai obtenu que des résultats négatifs.

D'une façon générale, on obtient les mêmes résultats en dissolvant à chaud du chlorure cuivreux sec dans le nitrile liquide; si celui-ci est solide à la température ordinaire, on agit sur sa solution alcoolique: après filtration et refroidissement, la combinaison cuivreuse se dépose cristallisée.

Il semblerait d'après les résultats ci-dessus que, quand la molécule se complique par addition de CH^2, la réaction ne marche plus; toutefois cette règle est loin d'être absolue, car, par exemple, dans les quatre cyanures toluyliques, le métatoluique ne se combine pas, tandis que le nitrile α-toluique se combine.

(1) Je dois ce nitrile à l'obligeance de M. Bouveault, que je suis heureux de remercier ici.

Cette propriété des nitriles peut être mise à profit pour leur extraction et leur purification : on amène la solution où l'on suppose un nitrile à être alcoolique; on la concentre fortement et on y ajoute son volume d'une solution saturée de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique; on filtre à la trompe le précipité cristallin formé, on le lave rapidement à l'alcool.

Pour en extraire le nitrile, on a le choix entre plusieurs méthodes; je vais signaler deux d'entre elles :

1° Traiter le précipité par une solution de chlorure ferrique; on fait ainsi passer le chlorure cuivreux à l'état cuivrique; le nitrile est mis en liberté, on le reprend par le benzène ;

2° Le précipité, mis en suspension dans l'eau, est traité par un courant d'hydrogène sulfuré; le cuivre se précipite et on reprend le nitrile par un solvant approprié.

La première de ces deux méthodes m'a donné de meilleurs résultats que la deuxième.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie, à la Faculté de médecine de Paris.)

N° 192. — Sur la menthone de l'essence de géranium Bourbon; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ.

MM. Barbier et Bouveault (*C. R.*, 1895) ont signalé dans l'essence de géranium de la Réunion l'existence d'environ 10 0/0 d'un mélange de cétones identiques, isomères ou analogues avec la menthone déjà connue, les unes saturées, les autres non saturées.

Ayant eu l'occasion de traiter une assez grande quantité d'essence de géranium Bourbon pour effectuer l'extraction et la séparation du géraniol et du citronnellol par notre méthode (1), nous avons imaginé le procédé suivant pour isoler ces cétones à l'état de pureté et pouvoir les caractériser :

L'essence, préalablement saponifiée, est éthérifiée par l'anhydride phtalique. Les sels de sodium sont lavés un grand nombre de fois à l'éther, de façon à enlever tous les produits non combinables. Ces solutions éthérées, réunies et séchées, sont évaporées puis fractionnées dans le vide, formant environ 15 0/0 du poids de l'essence; elles fournissent environ 40 à 50 0/0 d'un produit passant à 105-110° sous 35 mm. Le reste formé de produits passant jusqu'à 180° n'a pas été étudié.

La première portion fractionnée à la pression ordinaire sans

(1) FLATAU et LABBÉ, *Comptes rendus*, juin 1898.

trace de décomposition fournit à la troisième rectification un produit bouillant entre 204-206° à odeur très vive et très agréable de menthe.

Les produits isolés par MM. Barbier et Bouveault par la simple distillation fractionnée, évidemment impurs et mélangés des alcools, ne fournissant pas avec l'hydroxylamine d'oxime assez pure pour donner des conclusions précises sur leur nature chimique, nous avons pensé pour l'identification du nôtre, à en faire la semi-carbazone.

Ces dérivés n'étant pas encore décrits pour les diverses menthones synthétiques ou naturelles connues, nous avons préparé ces cétones à l'état de pureté, puis fait leurs semi-carbazones.

I. — *Menthone* α.

La menthone α (menthone naturelle) a été préparée synthétiquement par Atkinson et Yoshida en oxydant le menthol par une méthode compliquée donnant de mauvais rendements.

Pour l'obtenir avec un assez bon rendement nous avons employé le procédé suivant :

30 gr. de menthol sont versés en une seule fois dans un mélange de 40 gr. de bichromate de potasse et 18 gr. d'acide sulfurique dissous dans 300 gr. d'eau. On fait bouillir 2 heures au réfrigérant ascendant. On lave soigneusement à l'eau. On reprend par l'éther et on rectifie. On obtient ainsi après deux rectifications 12 gr. d'un produit bouillant à 206°,5-207°.

La semi-carbazone a été faite de la façon suivante :

La quantité théorique de chlorhydrate de semi-carbazide est dissoute dans un peu d'eau et, d'autre part, on mélange les quantités correspondantes de cétone et d'acétate de potassium. On mélange et on verse de l'eau et de l'alcool jusqu'à solution complète. On filtre rapidement, et le liquide filtré se trouble bientôt par un dépôt de petites aiguilles. On recueille ces cristaux et on les purifie par recristallisation de l'alcool bouillant.

Après cette purification, la semi-carbazone se présente sous la forme de petits prismes blancs fondant à 180°, très peu solubles dans l'alcool à froid, facilement à chaud, insolubles dans l'éther, solubles dans le benzène à froid.

L'analyse donne les chiffres suivants, calculé pour $C^{11}H^{21}OAz^{3}$: C, 62.55 ; H, 9.95 ; Az, 19.90 — trouvé : C, 62.46 ; H, 10.01 ; Az, 19.78.

II. — *Menthone gauche.*

Nous avons employé pour l'obtenir la méthode de Beckmann, analogue à la précédente, mais dans laquelle on opère à froid sans dépasser la température de 45-50°.

En partant de 30 gr. de menthol, on a obtenu 16 gr. de menthone gauche bouillant à 205°,5-206°.

La semi-carbazone faite par la même méthode que la précédente donne les chiffres suivants à l'analyse, calculé pour $C^{10}H^{21}OAz^3$: C, 62.55 ; H, 9.90 ; Az, 19.90 — trouvé : C, 62.43 ; H, 9.98 ; Az, 19.75.

Elle fond après trois recristallisations dans l'alcool bouillant à 184°-184°,5. Elle présente les mêmes solubilités que la précédente et cristallise en prismes identiques.

III. — *Semi-carbazone de la menthone Bourbon.*

Faite par la même méthode que les précédentes et purifiée par recristallisation de l'alcool bouillant, elle se présente en prismes fondant à 179°,5.

La menthone Bourbon est donc identique à la menthone α qui reste la seule existant jusqu'à présent dans la nature.

On voit aussi que la préparation de leurs semi-carbazones, vu leur facile purification, est un excellent moyen de caractériser les menthones.

Nous pouvons, en résumé, donner le dosage complet suivant de l'essence de géranium Bourbon qui présente, d'après nos recherches, une constance de composition assez remarquable.

Alcools..........	80 %	Géraniol............	10 %
		Citronnellol.........	70
Cétones.........	8	Menthone α.	

Produits supérieurs (environ 7 0/0), éthers-oxydes, etc.

N° 193. — Sur l'oxycellulose; par M. Léo VIGNON.

L'oxycellulose, découverte par Witz dans l'action du chlorure de chaux sur le coton pendant les opérations du blanchiment, est encore peu connue. J'ai l'honneur de présenter à la Société chimique quelques résultats concernant la préparation et les propriétés de ce corps.

Pour obtenir l'oxycellulose, je suis parti de la cellulose pure, préparée par la purification du coton. Ce textile en bourre, préa-

lablement nettoyé à la pince, a été traité par quatre bains aqueux successifs : (*a*) CO^3Na^2, 1 0/0, 30 minutes à 100°; (*b*) NaOH, 1 0/0, 30 minutes à 100°; (*c*) HCl à 22°, 1 0/00, 30 minutes à froid; (*d*) CO^3Na^2, 1 0/0, 30 minutes à froid. Après ces traitements, le coton a été lavé à l'eau distillée bouillante, puis à l'alcool à 93° froid, et finalement séché à l'air; la perte de poids a été de 10 0/0 environ.

Action des divers oxydants sur la cellulose. — J'ai fait intervenir divers oxydants dilués dans l'eau dans la proportion de 1, 5, 10 0/0 du poids de la cellulose, à froid et à chaud. L'acide nitrique à froid oxyde sans amener de perte de structure des filaments; leur poids diminue de 1,5 à 2,5 0/0. A chaud, la perte de poids varie de 5,5 à 14 0/0, la structure est détruite.

Le bichromate de potassium, le permanganate de potassium, fournissent des produits d'oxydation difficiles à purifier. Le chlorure de chaux donne des produits très blancs, mais son oxydation est difficile à régler; de tous les oxydants, c'est le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium qui m'a fourni les meilleurs résultats.

Préparation de l'oxycellulose. — Dans une capsule de porcelaine installée dans une chapelle, on place 3000 cc. d'eau et 150 gr. de chlorate de potassium, on chauffe jusque vers l'ébullition, puis on immerge dans la solution 30 gr, de coton purifié, et peu à peu (en 5 minutes), en agitant, 125 cc. d'acide chlorhydrique à 22°. La liqueur jaunit, il se dégage des composés chlorés; on maintient la température du mélange au voisinage de l'ébullition pendant 1 heure. Au bout de ce temps, on décante; le dépôt blanc pulvérulent est lavé à l'eau distillée chaude, par décantation, jusqu'à élimination complète de réaction acide; on termine par des lavages à l'alcool, et l'on sèche à l'air libre, sur papier filtre et brique poreuse. On obtient ainsi une poudre blanche, que j'envisage comme une oxycellulose et dont les caractères sont les suivants :

Propriétés de l'oxycellulose. — Vue au microscope, cette oxycellulose est formée de filaments très courts. Elle jaunit à 100°, elle est insoluble dans les réactifs neutres. Elle se colore en bleu par l'iode et l'acide sulfurique : la coloration est plus rapide et plus franche qu'avec la cellulose.

Pour la composition centésimale de la cellulose et de l'oxycellulose, j'ai trouvé :

	Cellulose.	Oxycellulose.
C...........................	44.44	43.55
H...........................	6.17	6.03
O...........................	49.39	50.42

Mais si l'on applique à l'oxycellulose obtenue le procédé d'analyse de Lange (fusion avec la potasse à 180°), on trouve :

	Cellulose.	Oxycellulose.
Soluble dans KOH en fusion....	12.00	87.58
Insoluble dans KOH en fusion ..	88.00	12.42

On est amené à considérer cette oxycellulose comme un mélange de 75 0/0 d'oxycellulose et de 25 0/0 de cellulose.

En appliquant cette correction aux nombres qui donnent la composition en centièmes de l'oxycellulose, on trouve : C, 43.15; H, 5.97; O, 50.65.

La formule $C^{24}H^{38}O^{21}[(C^{6}H^{10}O^{5})^{4} - H^{2} + O]$ exige : C, 43.50; H, 5.70; O, 50.70.

Chaleur de combustion. — J'ai trouvé :

Cellulose..............................	4224-4190
Oxycellulose..........................	4133-4124

Thermochimie. — J'ai mesuré la chaleur dégagée par l'immersion de la cellulose et de l'oxycellulose dans une solution de potasse (matière, 10 gr.; 500 cc. KOH normale vers 13°) :

	Cal	
Cellulose......................	0,74	pour 100 gr.
Oxycellulose..................	1,30	—

Le caractère acide a donc augmenté.

Absorption des matières colorantes basiques. — La cellulose et l'oxycellulose ont été comparées, à ce point de vue, par immersion dans des bains de teinture de richesse connue obtenus avec la safranine et le bleu méthylène, pendant 30 minutes à l'ébullition. Après teinture, les bains ramenés au volume primitif ont été comparés au colorimètre; leur appauvrissement a servi à mesurer l'absorption :

	Absorption de 1 gr. de substance.	
	Safranine.	Bleu méthylène.
	gr	gr
Cellulose......................	0,000	0,002
Oxycellulose..................	0,007	0,006

Action de la potasse. — L'oxycellulose, traitée par une solution aqueuse de potasse, fournit une liqueur jaune d'or. Cette solution réduit la liqueur de Fehling; acidifiée par l'acide chlorhydrique, elle se décolore et donne un précipité blanc. Par épuisement avec de la potasse à 30° B., l'oxycellulose perd 39 0/0 de son poids. Le précipité donné par les acides est de 8 à 9 0/0 du poids de la cellu-

lose. Voici les chaleurs de combustion de ces différents produits :

Oxycellulose	4133
— épuisée par la potasse	4201
— précipitée par les acides	3929

on a :

Pour la cellulose	4224-4190
Pour la saccharose	3955

L'oxycellulose réduit énergiquement la liqueur de Fehling; il en est de même de la liqueur jaune provenant de l'épuisement par la potasse. L'oxycellulose, épuisée par la potasse à chaud, ne réduit plus.

Le réactif de Schiff (fuchsine et acide sulfureux), préparé suivant Villiers et Fayolle donne, avec l'oxycellulose, une coloration violette intense. Elle possède donc des fonctions aldéhydiques.

L'étude des produits de rupture de l'oxycellulose par la potasse et la baryte sera l'objet d'une prochaine communication.

N° 194. — Sur la production d'un bleu de tungstène provenant de la réaction de tungstates au feu de cuisson de la porcelaine; par **M. Albert GRANGER.**

M. Hallopeau dans une récente communication à l'Académie des sciences a montré que l'hydrogène réduisait le paratungstate de potassium et, dans certaines conditions de température, donnait naissance à de l'oxyde bleu de tungstène. Cette réduction des tungstates avec production de l'oxyde Tu^2O^5 peut se produire également dans d'autres conditions; j'ai eu l'occasion de l'étudier dans la cuisson de porcelaine, à couverte tungstifère, dans une atmosphère réductrice.

Il était tout naturel de penser que les combinaisons du tungstène pourraient être utilisées en céramique; la belle couleur jaune de l'anhydride tungstique devait certainement provoquer des tentatives dans cet ordre d'idées. C'est M. Lauth qui fit faire les premiers essais avec ce corps, pendant qu'il dirigeait la manufacture de Sèvres; les résultats ne furent pas satisfaisants. Étant donnée la multiplicité des travaux de la manufacture, ces recherches furent abandonnées pour d'autres dont les résultats étaient plus encourageants. Avant cette époque, on avait bien déjà parlé de l'anhydride tungstique; Brongniart, en effet, dans son *Traité des arts céramiques* a indiqué que son addition au rutile est avantageuse pour l'obtention des jaunes de titane. Je laisse systématiquement de côté le cas où l'on associe l'anhydride tungstique à l'anhydride de

titanique; la nature des jaunes de titane, ainsi préparés, n'est pas assez nettement déterminée pour que l'on puisse préjuger quoi que ce soit sur le rôle du tungstène dans cette circonstance particulière.

J'ai pensé qu'il y avait lieu de recommencer de nouvelles expériences et de chercher, autant que faire se pourrait, les raisons qui avaient empêché les premiers essais d'aboutir. On sait que lorsqu'on ajoute de l'anhydride tungstique à un silicate fusible, tel qu'un verre ou une couverte de porcelaine, ce corps devient complètement opaque. Ce phénomène se produit même avec des teneurs très faibles en anhydride tungstique. Je crois que ce fait peut facilement s'expliquer, si l'on tient compte de la formation de silico-tungstates; il y a mise en liberté de silice qui rend la masse opaque et production d'un silico-tungstate. Il paraît possible au premier abord de lever cette difficulté en ajoutant un excès d'anhydride tungstique, c'est-à-dire en introduisant plus de composé tungstique qu'il n'en faut pour transformer toute la couverte en silico-tungstate. Il n'en est rien pratiquement; on arrive alors à être obligé de mettre dans la couverture une telle quantité d'anhydride tungstique que celle-ci reste poreuse : en effet, dans ces sortes de sels, il y a de dix à douze molécules d'anhydride tungstique pour une de silice. Si l'on tient compte des poids moléculaires respectifs de ces deux composés qui sont 232 et 60, on peut se rendre compte que pour une couverte de porcelaine, par exemple de porcelaine chinoise, qui contient 64,1 0/0 de silice, il faut ajouter au moins presque 28,8 fois son poids d'anhydride tungstique à la couverte. On voit donc que même avec de fortes additions de cet oxyde de tungstène à une couverte, il y aura toujours production de la même opacification.

Devant cet insuccès, après avoir bien constaté qu'il était constant, j'ai cherché s'il n'était pas possible de tirer quand même parti du tungstène en se plaçant à un autre point de vue. Quiconque a eu l'occasion de calciner de l'anhydride tungstique sait que ce corps est facilement réductible, faiblement il est vrai; il est très difficile en effet d'obtenir, soit dans les dosages, soit dans la calcination du tungstate d'ammonium, un corps bien jaune. Il est toujours un peu verdi par de petites traces de Tu^2O^3. J'ai pensé alors qu'il serait peut être possible de faire un bleu avec les composés tungstiques, à la condition d'opérer en feu réducteur. L'anhydride tungstique, même chauffé dans une atmosphère réductrice, se transforme en silico-tungstate quand on l'ajoute à une couverte. L'oxyde Tu^2O^5 ne donne pas de meilleurs résultats. J'ai tourné la difficulté en

employant comme couvertes des tungstates riches en anhydride et j'ai fait choix des tétratungstates. J'ai fait d'abord des expériences avec des tungstates ne contenant qu'une seule base, j'ai trouvé plus commode pour obtenir une fusibilité convenable pour un bon glacé de combiner deux bases. Un tungstate mixte de baryum et de sodium m'a permis d'obtenir du bleu. En cuisant de la porcelaine avec cette couverte à 1250° en feu réducteur, j'ai obtenu des teintes bleues allant du bleu clair au bleu franc foncé. Il y a naturellement pour obtenir sûrement des teintes toute une étude technique; je crois qu'il n'y a pas lieu d'insister ici sur des questions de métier et que nous devons nous borner à l'étude chimique. Avec des additions de borax ou de phosphates on peut varier les effets et obtenir des couleurs assez intéressantes.

Je me propose de continuer cette étude en examinant le rôle que joue l'anhydride tungstique dans les jaunes de titane. J'examinerai aussi ce que donne l'anhydride molybdique quand on l'introduit dans les couvertes. Quelques expériences m'ont permis de croire qu'il se doit comporter comme le composé correspondant du tungstène.

N° 195. — Dosage de l'oxygène dans le cuivre; par M. Maurice LUCAS.

Je n'ai envisagé dans cette étude que le dosage de l'oxydule de cuivre dans le cuivre marchand.

Ce cuivre ne contient généralement aujourd'hui que des traces très faibles de matières étrangères, mais il renferme toujours une proportion notable d'oxygène sur laquelle on est loin d'être d'accord, et, si on admet l'analyse comme mesure de la qualité d'un cuivre, le dosage de cet oxygène est nécessaire.

Il est combiné en grande partie au cuivre à l'état d'oxydule Cu^2O; la proportion d'oxygène combiné aux métaux autres que le cuivre et aux métalloïdes est négligeable, sauf parfois pour l'arsenic, qu'on admet généralement être à l'état d'arséniate de cuivre ou de plomb.

Il est impossible d'avoir un contrôle certain du dosage de l'oxydule de cuivre, parce qu'on ne peut pas réaliser une synthèse connue du mélange fondu cuivre-oxydule de cuivre.

C'est pourquoi j'ai comparé les résultats obtenus :

1° En chauffant dans l'hydrogène et mesurant la perte de poids;

2° En attaquant par l'azotate d'argent et dosant le cuivre dans le résidu insoluble.

J'ai fait varier une à une les conditions de cette dernière méthode et j'ai déterminé une suite d'opérations qui satisfont aux conditions suivantes :

a) Résultats constants pour un même échantillon.

b) Ne variant pas avec la prise d'essai.

c) Concordant sensiblement avec la réduction par l'hydrogène.

d) Résultat nul avec le cuivre électrolysé suivant la méthode de M. Riche.

e) En attaquant l'oxydule seul, la quantité de cuivre contenue dans le résidu est bien dans le rapport indiqué par la formule de Hampe.

f) L'attaque simultanée de cuivre et d'oxydule donne le même résultat que les attaques séparées.

g) Si on place une lame de cuivre dans l'azotate neutre de cuivre, celui-ci ne laisse par filtration aucun précipité contenant du cuivre.

Échantillons employés. — Les essais ont été faits sur un cuivre d'essai additionné à la fusion de 3 0/0 d'oxydule (il en restait 2.75 0/0) et sur un cuivre Calumet. Ces deux échantillons ne renferment ni soufre ni arsenic, mais seulement 0.001 0/0 de plomb et de fer.

I. — *Réduction par l'hydrogène.*

Ce dosage ne m'a pas paru apporter un contrôle certain, car, pour vérifier que la réduction est complète, il faudrait rechercher l'oxydule restant, c'est-à-dire admettre *a priori* une méthode d'analyse. Néanmoins, il a été effectué en suivant exactement les indications de Hampe (1) et a donné :

Cuivre d'essai	2.75
Cuivre Calumet	0.68

et, en opérant la fusion de ce dernier dans l'hydrogène, 0,75.

Les cuivres, ainsi réduits jusqu'à poids constant, ont été essayés par la méthode de Hampe modifiée : ils ne contenaient plus d'oxydule.

II. — *Attaque par l'azotate d'argent.*

Méthode de Hampe. — Hampe a indiqué que, par l'action de l'azotate d'argent, le cuivre était dissous et l'oxydule transformé en azotate basique de cuivre, suivant la formule :

$$3Cu^2O + 3AgO.AzO^5 + nHO = (4CuO.AzO^5 + 3HO) + 2(CuO.AzO^5) + 3Ag + (n - 3)HO.$$

(1) *Zeit. anal. Ch.*, t. **13**, p. 188. — Frésénius, *Anal. quant.*, p. 1018.

cet azotate basique étant le même que celui qu'a obtenu Gerhardt en faisant bouillir l'azotate neutre avec l'oxyde CuO ou un alcali. On dose le cuivre contenu dans le résidu insoluble. On obtient, en appliquant textuellement la méthode de Hampe :

Cuivre d'essai.............................. 2.88

Méthode de Hampe modifiée. — La solution d'azotate d'argent est obtenue en attaquant l'argent par l'acide azotique et multipliant les cristallisations jusqu'à la disparition de l'acidité des eaux-mères; les cristaux sont desséchés sur la chaux vive à l'abri de la lumière; on en fait une solution à 5 0/0 qu'on laisse déposer et qu'on décante dans un flacon rouge.

Des feuilles de cuivre d'une épaisseur de $0^{mm},15$ environ, laminées avec soin, nettoyées au papier de verre, sont attaquées, à raison de 1 gr. par 120 cc. de cette solution, dans le vide, pendant 15 heures sans agiter. Le résidu est filtré sur un tampon d'amiante et lavé à l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci n'entraîne plus de cuivre. Le résidu est de nouveau attaqué pendant 2 heures, dans le vide, on vérifie qu'il ne s'est pas dissous de cuivre; on filtre, lave et attaque ce résidu par l'acide azotique. L'argent en est séparé par l'acide chlorhydrique, le cuivre est dosé par électrolyse et son poids multiplié par 1.689; on vérifie qu'il ne contient pas d'argent.

Les résultats obtenus par cette méthode ont été les suivants :

	PRISE D'ESSAI.	OXYDULE DE CUIVRE P. 100.
Cuivre d'essai..................	10^{gr}	2.75 2.78
	1	2.70 2.76 2.71 2.74 2.65 2.79
Cuivre Calumet............	10	0.63 0.65
	1	0.68 0.68 0.68

Le cuivre peut être dosé également par colorimétrie, au moyen du ferrocyanure de potassium, procédé qui convient mieux aux faibles proportions qui se présentent d'ordinaire. J'indiquerai dans une prochaine note les précautions à observer.

En employant ce procédé, j'ai obtenu les résultats suivants :

TABLEAU

	Cu^2O 0/0. Feuilles laminées.	Copeaux.
Cuivre Calumet	0.68 0.69	0.69
Société des métaux. — Cuivre électrolytique de Bornel.	0.49 0.49	0.52
Société des métaux. — Cuivre de Givet, marque N. A...	0.40 0.48	0.52
Société de Blache-St-Waast. — Cuivre Electro	0.76 0.77 0.78	0.78
Société de Blache-St-Waast. — Cuivre Arizona	0.34 0.34 0.34	0.34
Société de Blache-St-Waast. — Cuivre Boléo	0.80 0.70 0.76 0.72	0.78

III. — *Conditions d'expériences.*

Les essais suivants ont été effectués sur deux échantillons d'essai en ne faisant éprouver qu'une variation à la fois à la méthode adoptée ci-dessus; ils sont destinés à justifier les précautions employées.

Prise d'échantillon. — J'ai observé qu'en diminuant la prise d'essai, on augmentait progressivement les résultats donnés par la méthode de Hampe; j'ai obtenu ainsi jusqu'à 6 0/0 sur le cuivre d'essai.

La méthode modifiée ne présente pas les mêmes irrégularités.

Liqueur d'azotate d'argent.—L'azotate d'argent est réduit par la lumière et devient acide; on ne peut donc pas corriger son acidité par addition d'argent; l'addition de soude caustique introduit des carbonates dont nous verrons plus loin l'inconvénient.

Les essais opérés avec l'azotate d'argent à 50 0/0 ont donné des résultats trop faibles et irréguliers : l'argent était en morceaux compacts. L'action est trop rapide et impossible à régler.

Attaque des copeaux. — L'attaque des copeaux donne généralement des résultats identiques à ceux des feuilles laminées, mais on n'est jamais sûr d'éviter la présence de l'oxyde à leur surface. C'est pourquoi j'ai adopté l'emploi de feuilles laminées.

Le cuivre fondu dans l'hydrogène et laminé est attaqué totalement dans l'azotate d'argent, ce qui indique qu'un laminage soigné n'emprisonne pas d'oxyde dans le métal.

Attaque en présence de l'air. — Les résultats sont toujours plus élevés (3.15 au lieu de 2.75). Or :

1° En exposant à l'air l'azotate neutre de cuivre en solution dans l'eau, filtrant sur l'amiante et lavant à l'eau froide, cette amiante ne prend aucune coloration par le ferrocyanure de potassium.

2° De même pour un mélange d'azotate neutre de cuivre et d'azotate d'argent.

3° Mais si, dans l'azotate neutre de cuivre, on introduit 3 gr. d'argent précipité et qu'après 24 heures au contact de l'air on filtre sur l'amiante, on trouve $0^{gr},003$ de cuivre, ce qui est précisément la différence entre les quantités de cuivre pesées pour obtenir 3.15 et 2.75 0/0 d'oxydule de cuivre dans 1 gr. du cuivre d'essai.

Attaque en présence d'acide carbonique. — Avec un courant d'acide carbonique ou simplement dans une atmosphère d'acide carbonique, on obtient des résultats trop faibles (0.7 au lieu de 2.75) : il y a dissolution du cuivre.

Un courant d'acide carbonique dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate, du carbonate ou de l'azotate basique de cuivre dissout, en effet par litre jusqu'à $0^{gr},034$ de cuivre, qui se précipitent de nouveau à l'ébullition ou par l'emploi du vide.

La soude caustique, qui renferme généralement des carbonates, ne peut être employée à corriger l'acidité de l'azotate d'argent.

Attaque en présence d'hydrogène. — Avec un courant d'hydrogène ou simplement dans une atmosphère d'hydrogène, on obtient des résultats trop faibles (1.8 au lieu de 2.75).

Attaque en présence d'azote. — Avec un courant d'azote dans un liquide purgé d'air, on obtient de bons résultats; ce procédé a sur le vide l'avantage d'activer l'attaque par l'agitation.

Filtration. — La filtration du magma d'argent sur le papier donne des résultats plus forts que la filtration sur l'amiante.

Si on filtre l'azotate neutre de cuivre successivement sur plusieurs filtres en papier, on remarque que, malgré les lavages les plus prolongés, qui à la fin n'entraînent plus de cuivre, tous les filtres se colorent encore en rouge par le ferrocyanure de potassium, fait qui ne se produit ni avec l'amiante ni avec le coton de verre.

La quantité de cuivre, qui est variable, ne dépasse pas 2 milligr. pour un filtre de 10 cm.

Lavages. — Les lavages, qui ne présentent aucune difficulté, sont très longs lorsqu'on opère sur 10 gr.; c'est pourquoi j'ai adopté 1 gr., prise d'essai bien suffisante.

Dissolution de l'azotate basique de cuivre. — Indépendamment du procédé que j'ai indiqué, on peut opérer la dissolution de l'azotate basique de cuivre par les acides sulfurique et chlorhydrique étendus et chauds ou par l'ammoniaque; l'acide chlorhydrique à 5 0/0 dissout à la fois le plus de cuivre et le moins d'argent; il doit être employé à deux reprises.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur l'iodure de glucinium; P. LEBEAU (*C. R.*, t. **126**, p. 1272; 2.5.98). — La vapeur d'iode, entraînée par un courant de H ou de HI secs, attaque vers 700° le carbure de glucinium et donne un iodure très pur de formule GlI^2. Ce corps se présente en cristaux incolores, très altérables à l'air humide. D. à 15° = 4.20; il fond à 510°, se sublime avant de fondre et bout entre 585 et 595°. Insoluble dans : benzène, toluène, essence de térébenthine; un peu soluble dans CS^2. Attaqué par H^2O, il fournit un hydrate. Cl, Br, F le décomposent; ce dernier gaz produit des fluorures de glucinium et d'iode. Chauffé dans l'oxygène, GlI^2 prend feu au-dessous du rouge. Dans un courant de H et de Az, il distille sans altération; la vapeur de phosphore le détruit. Na, K, Li le réduisent vers 350° avec formation d'iodures alcalins et de glucinium; Mg l'attaque de même vers 450°. Le gaz ammoniac fournit à froid une poudre blanche moins altérable que l'iodure : $2GlI^2.3AzH^3$. GlI^2 se dissout dans les alcools bien privés d'eau, il fournit un composé cristallin avec l'alcool absolu, ainsi qu'avec l'éther. Il ne réagit à froid ni sur CCl^4, ni sur C^2Cl^4; il s'unit à la pyridine et à l'aniline.

G. ANDRÉ.

Sur la présence naturelle de grandes proportions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium dans le jus des raisins et dans les vins des régions salées de l'Oranie; Edmond BONJEAN (*C. R.*, t. **126**, p. 1275; 2.5.98). — Les chiffres que donne l'auteur montrent avec quelle facilité la vigne absorbe KCl et NaCl, et les fortes proportions de ces chlorures que le jus de raisin peut contenir et qui y persistent après la fermentation des moûts. Sur 28 échantillons de vins authentiques, deux seulement renfermaient moins de $0^{gr},607$ de chlore par litre. Or, la loi du 11 juillet 1891 considérait comme falsifiés et poursuivait comme tels les vins qui renfermaient plus de $0^{gr},607$ de chlore.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 196. — Action du brome sur le monochlorobenzène en présence du chlorure d'aluminium anhydre. Préparation du parabromochlorobenzène $C^6H^4Cl_{(1)}Br_{(4)}$; par **MM. A. MOUNEYRAT** et **Ch. POURET**.

Les dérivés chlorobromés de la série aromatique sont encore très mal connus. La plupart de ceux qui existent ont été préparés à l'aide des amines chlorobromées correspondantes dans lesquelles on a remplacé, en passant par les dérivés diazoïques, le groupe AzH^2 par H (Langer, *Ann. chem.*, t. **215**, p. 113). Tout récemment M. Thomas a montré qu'on pouvait avoir un certain nombre de ces corps en traitant les dérivés bromés aromatiques par le chlorure ferrique.

M. Leroy [*Bull. Soc. chim.* (2), t. **48**, p. 410], d'une part, ayant préparé les dérivés bromés du benzène par l'action sur cet hydrocarbure du brome en présence du chlorure d'aluminium anhydre; M. A. Mouneyrat, d'autre part, ayant montré [*Bull. soc. chim.* (3), t. **19-20**, p, 180-300] qu'on peut obtenir facilement à l'aide de ce puissant agent de synthèse, en partant du brome et des dérivés chlorés de la série grasse, un certain nombre de dérivés chlorobromés de cette série, il était rationnel de se demander s'il ne serait pas possible, en partant des dérivés chlorés des carbures aromatiques, de préparer les dérivés chlorobromés correspondants en faisant agir sur eux le brome en présence du chlorure d'aluminium anhydre. En un mot, nous nous sommes demandé si dans la série aromatique la réaction suivante aurait lieu :

$$C^6H^mCl^n + Br^2 = C^6H^{(m-1)}Cl^nBr + HBr.$$

L'expérience est venue pleinement vérifier cette hypothèse.

Nous nous sommes tout d'abord adressé au plus simple des dérivés chlorés benzéniques, au monochlorobenzène C^6H^5Cl obtenu

par l'action sur le benzène et à chaud du chlore en présence de $AlCl^3$. Nous ferons simplement remarquer ici que le chlorure d'aluninium anhydre vis-à-vis du benzène est au moins un aussi bon porteur de chlore que l'iode, il a de plus sur ce dernier l'avantage de ne point donner de produits accessoires. Nous ferons du reste connaître dans une note prochaine la préparation des dérivés chlorobenzéniques à l'aide de $AlCl^3$ comme agent de chloruration.

Dans un ballon de 500 cc. de capacité parfaitement sec, on place 250 gr. de C^6H^5Cl et 320 gr. de brome anydre. Le ballon plongeant dans un bain-marie, à eau additionnée de glace, est fermé par un bouchon à deux trous dont l'un reçoit un réfrigérant ascendant vertical, l'autre un tube à gros diamètre en relation, par l'inmédiaire d'un raccord de caoutchouc, avec un ballon contenant 2 gr. de chlorure d'aluminium anhydre. Dans les conditions ordinaires, le mélange ($C^6H^5Cl + Br$) ne donne pas trace de dégagement d'HBr; au contraire, dès qu'en relevant le petit ballon on fait tomber dans le mélange refroidi une parcelle de $AlCl^3$, une très vive réaction se déclare et des torrents d'HBr se dégagent. Il est nécessaire de ne pas laisser tomber plus de $0^{gr},15$ à $0^{gr},20$ de $AlCl^3$ à la fois et cela environ tous les quarts d'heure, sans quoi la réaction est si vive qu'on pourrait perdre la plus grande partie du produit. De plus, pour ces doses de matière, 2 gr. de $AlCl^3$ sont amplement suffisants.

Lorsque la réaction est terminée, c'est-à-dire au bout de 3 heures environ, le brome est complètement absorbé et la masse est entièrement solide. On la projette alors par petites portions dans l'eau distillée chlorhydrique, on lave les cristaux successivement à l'eau et à la soude, puis on essore à la trompe. On obtient ainsi 370 gr. d'un produit cristallin très blanc, peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther, le benzène, le chloroforme, et dont l'odeur rappelle celle du benzène monochloré. Par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther, il donne de longues lames parfaitement incolores et transparentes fondant à 67°,4 pour entrer en ébullition à 196°,3.

Ce corps renferme du chlore et du brome, il donne à l'analyse : substance, $0^{gr},284$; ($AgCl + AgBr$), $0^{gr},491$ — soit en centièmes trouvé : ($Cl + Br$), 59.7 — calculé pour C^6H^4ClBr; ($Cl + Br$), 60.3.

Nitration. — 10 gr. de ce corps dissous dans 100 cc. d'acide nitrique fumant et à chaud donnent une solution qui, précipitée par l'eau, fournit un dérivé nitré qu'on lave, essore et fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Ce dérivé nitré fond à 68°,2.

Comme on le voit, tous ces caractères sont ceux du parabromochlorobenzène $C^6H^4Cl_{(1)}Br_{(4)}$ formé d'après l'équation :

$$C^6H^5Cl + Br^2 = C^6H^4ClBr + HBr,$$

C'est là un excellent procédé de préparation de ce corps; les rendements sont au moins de 95 0/0 du rendement théorique.

Nous continuons et tenons à nous réserver cette étude de l'action du brome en présence de $AlCl^3$ sur les dérivés chlorés des carbures aromatiques.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Friedel, à la Sorbonne.)

N° 197. — Action du brome sur le bromure de propyle en présence du bromure d'aluminium anhydre, par **M. A. MOUNEYRAT.**

Dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. **19-20**, p. 183), ayant établi que le bromure d'aluminium anhydre ($AlBr^3$) agissant à chaud sur les carbures d'hydrogène bromés de la série grasse provoque sur ces carbures, par perte d'une molécule d'(HBr) des doubles liaisons éthyléniques, j'ai fondé sur cette propriété une méthode de bromuration applicable à toute la série acyclique.

J'ai montré (*Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. **19-20**, p. 497) qu'on pouvait, en partant du bromure d'éthyle (CH^3-CH^2Br) et cela par phases successives, préparer d'abord le bromure d'éthylène (CH^2Br-CH^2Br), à l'aide de celui-ci le tétrabromure d'acétylène ($CHBr^2$-$CHBr^2$) et enfin ce dernier nous permettait d'avoir l'hexabrométhane (CBr^3-CBr^3).

Cette méthode de bromuration appliquée à la série du propane m'a donné de très bons résultats ; elle m'a en effet permis de préparer d'une façon pratique un certain nombre de composés bromés de cette série, qui jusqu'ici n'avaient pu être obtenus par aucune méthode directe satisfaisante.

Dans toutes ces réactions je me suis servi d'une solution bromée de bromure d'aluminium au tiers ($AlBr^3$, 1 p. + Br^2, 2 p.). De plus, dans toutes les opérations qui vont suivre, j'ai employé pour 100 gr. de substance à bromer 20 gr. de bromure d'aluminium anhydre et la quantité théorique de brome correspondant à l'équation générale :

$$C^3H^xBr^y + Br^2 = C^3H^{(x-1)}Br^{(y+1)} + HBr.$$

Je suis parti du dérivé bromé le plus simple de la série, c'est-à-

dire du bromure de propyle normal (CH^3-CH^2-CH^2Br) obtenu en chauffant en vase clos à 130° de l'alcool propylique normal saturé d'acide (HBr).

Préparation du bromure de propylène (CH^3-CHBr-CH^2Br). — Dans un ballon parfaitement sec, plongeant dans un bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place 246 gr. de bromure de propyle normal avec 220 gr. de brome, le tout dépourvu de toute trace d'eau.

A l'aide d'un entonnoir à robinet, on fait couler en mince filet dans ce mélange 150 gr. de la solution bromée de ($AlBr^3$).

A froid, le dégagement de gaz (HBr) est manifeste mais lent, afin de l'activer on chauffe jusqu'à 45-50°.

A cette température, la réaction marche très rapidement ; on recueille l'acide bromhydrique qui se dégage abondamment. La réaction est terminée au bout de deux heures environ. Du reste ce terme est facile à reconnaître par la disparition complète de l'atmosphère brune du ballon. Lorsqu'en effet l'absorption du brome est terminée, l'atmosphère du ballon est complètement incolore. Il est alors indispensable de cesser l'action de la chaleur, sans quoi le bromure d'aluminium continuant à agir sur les produits formés, compromet d'autant les rendements en bromure de propylène.

On projette donc par petites portions le contenu du ballon dans de l'eau glacée additionnée d'(HBr) afin de dissoudre l'alumine précipitée par l'eau.

Au fond de l'eau tombe une huile lourde qu'on lave successivement à l'eau distillée et à la soude faible ; on l'entraîne à la vapeur d'eau, on sèche au chlorure de calcium et on distille. Cette huile passe à peu près complètement à la température de 142° sous la pression normale. Ce corps est constitué par du bromure de propylène (CH^3-CHBr-CH^2Br) dont la formation s'explique d'après les équations suivantes :

(1) $$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br + AlBr^3 = {}^{CH^3}_{CH^2Br}\!\!>CH\text{-}AlBr^2 + HBr,$$

(2) $${}^{CH^2Br}_{CH^3}\!\!>CH\text{-}AlBr^2 = CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + AlBr^3,$$

(3) $$CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + Br^2 = CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br.$$

C'est là un excellent procédé de préparation de ce corps. Ces rendements sont au moins de 95 0/0 si l'opération est bien conduite.

N° 198. — Action du brome sur le bromure de propylène CH^3-CHBr-CH^2Br en présence du bromure d'aluminium anhydre. Préparation du tribromopropane (1.1) (2) ($\underset{(3)}{CH^3}$-$\underset{(2)}{CHBr}$-$\underset{(1)}{CHBr^2}$) ;

par M. A. MOUNEYRAT.

Avec le même dispositif et en prenant les mêmes précautions que dans l'expérience précédente, on traite 202 gr. de bromure de propylène (CH^3-CHBr-CH^2Br) additionnés de 80 gr. de brome par 120 gr. de la solution bromée de $AlBr^3$. On maintient la température aux environs de 25°, le dégagement d'HBr se fait avec régularité. Lorsque l'atmosphère brune du ballon a disparu, on cesse de chauffer, et on projette la masse dans l'eau glacée additionnée d'(HBr). L'huile obtenue est successivement lavée à l'eau distillée et à la potasse, puis entraînée à la vapeur d'eau. Après dessication au $CaCl^2$ on la soumet à la distillation fractionnée dans le vide. Je me suis servi pour ces distillations de matras de Wurtz en verre blanc résistant, et à soudure latérale éloignée d'environ 15 cm. de la panse du matras ; on évite ainsi que le liquide ne passe sans distiller. De plus, afin d'être bien fixé sur le point d'ébullition du produit que j'obtenais, je distillais au moins 200 gr. de produit à la fois. En opérant ainsi, j'ai isolé après une série de distillations fractionnées dans le vide, d'abord une très petite quantité de bromure de propylène qui n'avait pas réagi :

1° à 100-103° sous la pression de 2 cm. une grande quantité d'une huile très lourde qui donne à l'analyse : substance, $C^{gr},256$; AgBr, $0^{gr},513$ — soit en centièmes, trouvé : Br, 84.8 — calculé pour $C^3H^5Br^3$: Br, 85.4.

Le poids moléculaire déterminé par la cyoscopie, à l'aide du benzène comme dissolvant, donne :

Substance	$4^{gr},774$
Benzène	50,1

Point de congélation du benzène pur	5°20
— — tenant le corps en dissolution	3,48

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^5Br^3$.
$M = 49\,\frac{9.52}{1.72}$	271	281

2° à 115-120° sous la pression de $3^{cm},2$ une petite quantité d'un

liquide ayant également la composition d'un tribromopropane $C^3H^5Br^3$.

3° à 135-145° sous la pression de 1cm,7 une faible quantité d'un liquide très lourd correspondant, ainsi que je vais le démontrer dans ma note suivante, à un tétrabromopropane ($C^3H^4Br^4$).

A priori en se basant sur la propriété que possède le bromure d'aluminium de créer des chaînes éthyléniques, on conçoit que dans (CH^3-CHBr-CH^2Br)le départ d'une molécule d'HBr ne peut se faire entre deux atomes de carbone que de trois façons, par conséquent on ne pourra obtenir dans cette bromuration que trois isomères tribromés.

(α) Si en effet le départ d'HBr dans ($\underset{(3)}{CH^3}$-$\underset{(2)}{CHBr}$-$\underset{(1)}{CH^2Br}$) se fait avec un atome d'hydrogène du carbone (1) et l'atome de brome du carbone (2), on tombera sur le tribromopropane (1.1) (2) (CH^3-CHBr-$CHBr^2$) :

$$(1) \qquad CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br = CH^3\text{-}CH{=}CHBr + HBr,$$

$$(2) \qquad CH^3\text{-}CH{=}CHBr + Br^2 = CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2.$$

(β) Si le départ d'HBr se fait avec l'atome de brome du carbone (1) et l'atome d'(H) du carbone (2), on aura le tribromopropane (1) (2.2) (CH^3-CBr^2-CH^2Br) :

$$(1) \qquad CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br = CH^3\text{-}CBr{=}CH^2 + HBr,$$

$$(2) \qquad CH^3\text{-}CBr{=}CH^2 + Br^2 = CH^3\text{-}CBr^2\text{-}CH^2Br.$$

(γ) Enfin si HBr se forme avec un atome d'H du carbone (3), et l'action de brome du carbone (2), on aura le tribromopropane (1) (2) (3) ou tribromhydrine CH^2Br-CHBr-CH^2Br :

$$(1) \qquad CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br = CH^2{=}CH\text{-}CH^2Br + HBr,$$

$$(2) \qquad CH^2{=}CH\text{-}CH^2Br + Br^2 = CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br.$$

Le corps passant à la distillation 100-103° sous la pression de 2 cm. bout à 200-202° sous la pression normale en perdant un peu d'(HBr). Additionné d'alcool à 95° et cette solution versée sur de la poudre de zinc produit une vive réaction; il distille une petite quantité d'un liquide bouillant sans décomposition, sous la pression normale à 58-59° et correspondant à la composition C^3H^5Br. C'est du propylène monobromé (CH^3-CH=CHBr).

Or, Reboul a démontré que le seul composé tribromé du propane, susceptible de fournir (C^3H^5Br) par réduction à l'aide de la

poudre de zinc, était le tribromopropane (1.1) (2). J'en conclus que le corps passant à 100-102° sous 2 cm. de pression a la constitution (CH^3-CHBr-$CHBr^2$). De plus, ce procédé peut servir à la préparation de ce tribromopropane (αα) (β) car les rendements sont d'environ 65 à 70° 0/0 du rendement théorique par rapport à (CH^3-CHBr-CH^2Br). Le liquide bouillant à 115-120° sous 3 cm. de pression passe à 218-220° sous la pression normale en perdant (HBr). Chauffé en vase clos pendant 50 heures à 110° avec de l'acétate d'argent, il donne la triacétine; j'en conclus que ce corps est constitué par de la tribromhydrine (CH^2Br-CHBr-CH^2Br). Ce n'est là qu'un procédé de formation de ce corps les rendements ne dépassent guère 7 à 8 0/0 du rendement théorique.

Quant au produit passant à 135-145° sous $1^{cm},7$ c'est ainsi que je vais le démontrer dans la note suivante du tétrabromopropane (1.1) (2) (3)

$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2.$$

N° 199. — Action du brome sur le tribromopropane (1.1) (2) (CH^3-CHBr-$CHBr^2$) et sur la tribromhydrine (CH^2Br-CHBr-CH^2Br) en présence du bromure d'aluminium. Préparation du tétrabromopropane (1.1) (2) (3) (CH^2Br-CHBr-$CHBr^2$); par M. A. MOUNEYRAT.

Comme dans l'expérience précédente 281 gr. de tribromopropane (1.1) (2) (CH^3-CHBr-$CHBr^2$) additionnés de 60 gr. de brome sont traités par 150 gr. de la solution bromée de bromure d'aluminium (1). Lorsque la réaction est terminée, on détruit le bromure d'aluminium en jetant la masse dans l'eau bromhydrique, on lave successivement à l'eau distillée et à la soude. L'huile obtenue étant très lourde ne peut pas être entraînée à la vapeur d'eau; on la dissout dans 5 à 6 fois son volume de benzène et on sèche cette solution au chlorure de calcium. Après dessiccation complète on chasse le benzène au bain-marie puis on distille dans le vide. Après disparition complète du benzène, il distille tout d'abord une petite quantité de tribromopropane (1.1) (2) qui n'a pas réagi; entre 135-145°, sous $1^{cm},7$ de pression, passe une grande quantité d'une huile très lourde qui après plusieurs rectifications distille à peu près tout entière entre 138-140° sous la pression de $1^{cm},7$. Elle

(1) On porte et maintient la température aux environs de 50°, afin d'avoir un dégagement régulier et rapide d'HBr.

donne à l'analyse : substance 0gr,352; AgBr 0gr,735 — soit en centièmes, trouvé : Br, 88.2 — calculé pour $C^3H^4Br^4$: Br, 88.8.

Le poids moléculaire, déterminé à l'aide du benzène comme solvant, donne :

Substance	3gr,793
Benzène	42,981

Point de solidification du benzène pur	5°18
— — tenant le corps en dissolution.	3,94

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^4Br^4$.
$M = 49\,\frac{8.82}{1.24}$	348	360

Comme on le voit ce corps est un tétrabromopropane $C^3H^4Br^4$ f. à 165-175° sous 1cm,7 de pression, passe un liquide très lourd auquel l'analyse assigne la formule ($C^3H^3Br^5$) pentabromopropane.

Par un raisonnement analogue à celui qui a été fait dans l'expérience précédente, on voit qu'en partant de ($\underset{(3)}{CH^3}$-$\underset{(2)}{CHBr}$-$\underset{(1)}{CHBr^2}$) la création d'une chaîne éthylénique par départ d'(HBr) ne peut se faire que de trois façons; on ne peut donc obtenir que trois isomères du tétrabromopropane.

(α) Si HBr se fait avec un atome d'H du carbone (3) et l'atome de brome du carbone (2) on tombe sur le tétrabromopropane (1.1) (2) (3) CH^2Br-CHBr-$CHBr^2$

(1) $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2 = HBr + CH^2{=}CH\text{-}CHBr^2,$

(2) $CH^2{=}CH\text{-}CHBr^2 + Br^2 = CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2.$

(β) Si HBr se forme avec un atome de brome du carbone (1) et l'atome d'H du carbone (2) on a le tétrabromopropane (1.1) (2.2)

(1) $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2 = CH^3\text{-}CBr{=}CHBr + HBr.$

(2) $CH^3\text{-}CBr{=}CHBr + Br^2 = CH^3\text{-}CBr^2\text{-}CHBr^2.$

(γ) Si le départ d'HBr a lieu avec l'atome d'H du carbone (1) et l'atome de brome du carbone (2) on tombe sur le tétrabromopropane (1.1.1) (2) (CH^3-CHBr-CBr^3)

(1) $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2 = HBr + CH^3\text{-}CH{=}CBr^2,$

(2) $CH^3\text{-}CH{=}CBr^2 + Br^2 = CH^3\text{-}CHBr\text{-}CBr^3.$

Le principal produit de cette réaction passant à 138-140° sous

$1^{cm},7$ de pression, refroidi à l'aide du chlorure de méthyle dans lequel on lance un courant d'air, devient visqueux mais ne cristallise pas. 20 gr. de ce corps chauffé pendant 8 heures, au bain-marie au matras ouvert, avec une solution alcoolique de 50 gr. d'acétate de potasse m'ont donné un liquide correspondant à la formule ($C^3H^5Br^3$) bouillant, en perdant HBr, sous la pression normale à la température de 210-220°. Ce corps fixe au soleil deux atomes de brome pour donner un pentabromopropane liquide. Le corps $C^3H^5Br^3$ est donc un tribromopropane. Le tétrabromopropane $C^3H^4Br^4$ que j'ai obtenu dans cette préparation a les mêmes propriétés et le même point d'ébullition que le dérivé bromé que l'on obtient en fixant du brome sur l'épidibromhydrine β ($CHBr{=}CH{-}CH^2Br$).

$$CHBr{=}CH{-}CH^2Br + Br^2 = CHBr^2{-}CHBr{-}CH^2Br.$$

Le tétrabromopropane que j'ai obtenu est donc du tétrabromopropane (1.1)(2)(3)

$$(CH^2Br{-}CHBr{-}CHBr^2).$$

La formule de ce tétrabromopropane est encore corroborée par ce fait que la tribromhydrine ($CH^2Br{-}CHBr{-}CH^2Br$) bromée en présence du $AlBr^3$ dans le but de tomber sur un tétrabromopropane, donne exactement le même produit que celui obtenu dans l'expérience précédente. La réaction s'accomplit entre 50-55°. Or la tribromhydrine par perte de (HBr) et fixation ultérieure de 2 atomes de brome ne peut donner que deux isomères : soit le tétrabromopropane (1) (2.2) (3) ($CH^2Br{-}CBr^2{-}CH^2Br$), soit le tétrabromopropane (1.1)(2)(3)($CH^2Br{-}CHBr{-}CHBr^2$). Ces deux corps sont faciles à caractériser par refroidissement; je n'ai jamais trouvé que le second absolument identique à celui obtenu en bromant ($CH^3{-}CHBr{-}CHBr^2$). Cette dernière preuve confirme encore la formule ($CH^2Br{-}CHBr{-}CHBr^2$) du tétrabromopropane bouillant à 138-140° sous $1^{cm},7$ de pression. Ce procédé peut servir à sa préparation, car les rendements sont voisins de 60-65 0/0 du rendement théorique par rapport à

$$(CH^3{-}CHBr{-}CH^2Br) \quad \text{ou} \quad (CH^2Br{-}CHBr{-}CH^2Br).$$

Le tétrabromopropane (1.1) (2) (3) ($CH^2Br{-}CHBr{-}CHBr^2$) soumis à son tour à l'action du brome en présence de $AlBr^3$ donne facilement à 60° un pentabromopropane $C^3H^3Br^5$ bouillant à 165-175° sous la pression de $1^{cm},7$; soumis à l'action du froid ce corps ne cristallise pas. N'ayant eu que très peu de matière entre les

mains (25 gr.) il m'a été impossible de déterminer sa constitution. Néanmoins, si on procède par déduction en s'appuyant sur les expériences précédentes, on voit, qu'en présence du bromure d'aluminium $AlBr^3$, l'atome de carbone qui se brome le plus difficilement et celui qui renferme le moins d'hydrogène, c'est-à-dire ici le carbone (2) ou carbone central. Il s'ensuit que dans le tétrabromopropane ($\underset{(3)}{CH^2Br}$-$\underset{(2)}{CHBr}$-$\underset{(1)}{CHBr^2}$) la substitution doit s'effectuer dans le carbone (3) pour donner le pentabromopropane (1.1)(2)(3.3)

$$CHBr^2\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2.$$

(Travaux faits au laboratoire de M. le professeur Friedel, à la Sorbonne.)

N° 200. — Formation du furfurol à partir de la cellulose et de ses dérivés oxy et hydro; par M. Léo VIGNON.

Comme suite aux recherches sur l'oxycellulose (*Bull. Soc. chim.*), j'ai l'honneur de communiquer à la Société chimique les résultats qui m'ont été donnés par l'étude de la formation du furfurol à partir de la cellulose, de l'oxycellulose et de l'hydrocellulose.

J'ai pris, comme point de départ, de la cellulose pure, provenant du coton, dans les conditions que j'ai précisées. Des poids égaux ont été ensuite soumis respectivement à l'action des acides (1), des oxydants (2) et des réducteurs (3) :

	1.	2.	3.
Coton pur..................	10gr	10gr	10gr
Eau......................	1000cc	1000cc	1000cc
HCl à 22° B...............	65cc	65cc	65cc
$KClO^3$....................	»	80gr	»
$SnCl^2$.....................	»	»	50gr

Traitement maintenu pendant une heure à l'ébullition. On a obtenu en 1 de l'*hydrocellulose* (cellulose hydratée) de Girard, le coton ayant perdu la majeure partie de sa structure; en 2, de l'*oxycellulose*, en poudre très blanche; en 3, un produit semblable à 1.

Ces trois substances, mises au contact d'une solution de potasse caustique à 10° B, à froid, pendant 5 heures (4 gr. substance, 75 cc. lessive KOH), fournissent : 1 et 3, une liqueur incolore; 2, une solution jaune d'or.

Après essorage, lavage et séchage, on constate que les substances

traitées ont subi des pertes de poids s'élevant à 15 0/0 pour 1 et 3, et à 25 0/0 pour 2.

L'oxycellulose se différencie nettement de l'hydrocellulose qui paraît identique à la cellulose hydrogénée.

Formation du furfurol. — J'ai soumis ces trois celluloses modifiées, et comparativement, de l'amidon, du coton blanchi au chlore, de l'oxycellulose obtenue par oxydation de la cellulose par l'acide chromique, à l'action de l'acide chlorhydrique de densité 1,06, à l'ébullition, pour déterminer la formation du furfurol (procédé de Tollens). Le furfurol obtenu a été dosé dans le distillatum recueilli en le transformant par la phénylhydrazine en hydrazone prenant naissance suivant l'équation :

$$C^5H^4O^2 + C^6H^5Az^2H^3 = C^5H^4OAz^2HC^6H^5 + H^2O.$$

J'ai obtenu les résultats suivants :

Matières premières.	Furfurol 0/0.
Hydrocellulose (1)	0.854
Oxycellulose (2)	2.113
Cellulose réduite (3)	0.860
Amidon	0.800
Coton blanchi	1.800
Oxycellulose chromique	3.500

Pendant la formation du furfurol, il se dégage de l'acide carbonique qui peut être recueilli dans la baryte : les quantités de cet acide obtenues ne présentent pas de rapport fixe avec les proportions de furfurol recueillies.

J'ai étudié ensuite la formation du furfurol à partir des produits de dédoublement de l'oxycellulose par la potasse.

Deux échantillons d'oxycellulose ont été préparés :

1° Par oxydation avec le chlorate de potasse :

Coton purifié	40gr	Ebullition, 1 heure. Obtenu 30 gr. d'oxycellulose (A) en poudre blanche, ne laissant pas de cendres.
Eau	3000cc	
HCl à 22°	250cc	
$KClO^3$	300gr	

2° Par oxydation avec l'acide chromique :

Coton purifié	40gr	Ebullition, 1 heure. Obtenu 27gr,5 d'oxycellulose (B) en poudre verte, laissant 2.24 0/0 de cendres chromiques.
Eau	3000cc	
$K^2Cr^2O^7$	60gr	
SO^4H^2	80gr	

25 gr. de chaque échantillon ont été traités par 200 cc. KOH à 20° B., à la température ordinaire, pendant 5 heures.

L'oxycellulose A donne une liqueur jaune d'or.
— B — — brune.

Toutes les deux fournissent un résidu insoluble constitué par des poudres grises.

Par saturation des solutions potassiques au moyen de l'acide chlorhydrique, on obtient d'abondants précipités gélatineux blancs, qui ont été recueillis, séchés et pesés.

Finalement, on a obtenu par l'action de la potasse sur les oxycelluloses A et B (25 gr.) :

	A. $KClO^3$.	B. $K^2Cr^2O^7$.
	gr	gr
1. Insoluble	16,20	11,16
2. Précipité de la solution potassique...	2,45	1,42
3. Dissous dans la solution potassique neutralisée	6,35	12,42
	25,00	25,00

Ces trois fractions ont été transformées en furfurol par l'action de l'acide chlorhydrique de densité 1,06 ; le furfurol obtenu a été dosé par la phénylhydrazine.

	Furfurol 0/0.	
	A.	B.
	gr	gr
1. Insoluble	0,86	0,76
2. Précipité	4,35	5,11
3. Dissous	1,10	1,54

En résumé, la molécule cellulosique, oxydée, devient facilement décomposable par la potasse ; la majeure partie, insoluble dans ce réactif, a tous les caractères de la cellulose initiale (chaleur de combustion, formation du furfurol). La partie dissoute, plus complexe, réductrice, aldéhydique, contient une substance précipitable par les acides qui donne des proportions de furfurol relativement considérables.

Ces faits, complétés par d'autres, nous serviront pour l'établissement d'une formule développée de la cellulose du coton, synthétisant ses propriétés chimiques.

N° 201. — Les recherches de M. Aimé Girard sur les laits de caoutchouc; par M. L. LINDET.

Parmi les questions que M. Aimé Girard s'est préoccupé de résoudre, celles qui sont relatives à la constitution des laits de

caoutchouc, à leurs propriétés, au mécanisme de leur coagulation n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune publication de sa part; les difficultés qu'il a rencontrées à se procurer des laits de caoutchouc, et surtout des laits qui ne fussent pas coagulés et altérés l'ont empêché, à plusieurs reprises, de vérifier certains faits qu'il avait constatés depuis 1878, et qu'il s'était contenté d'annoncer à son cours du Conservatoire des arts et métiers. Je sais que M. Aimé Girard avait l'intention formelle de faire connaître cette année même les résultats de ses études successives, bien qu'il les jugeât incomplets : j'ai retrouvé dans ses papiers des notes partiellement rédigées de sa main, qui me permettent de tirer des chiffres d'analyses, obtenus par lui, des conclusions conformes à sa pensée.

M. Aimé Girard a eu entre les mains des laits provenant de régions différentes et exsudés par des végétaux différents également : un lait de Pernambouc (Brésil), récolté sur le Haucornia speciosa (Mangabeisa); un lait du centre de l'Afrique, récolté sur une liane non dénommée; un lait du Para (Brésil), récolté sur le Siphonia elastica; un lait de Nicaragua, récolté sur le Castilloa élastica; un second lait du Para; plusieurs laits de Ficus d'Algérie, et enfin un lait d'un ficus (Kickxia Africana) de la Nouvelle-Calédonie. Ces laits ont été gracieusement offerts à M. Aimé Girard par MM. Garnier, Desprez et Huchet, Hecht, Blanchet, Léauté, membre de l'Institut, Rivière et Jumelle. Plusieurs de ces laits sont arrivés encore liquides; d'autres s'étaient coagulés plus ou moins durant le trajet, et c'est au moyen d'artifices que M. Aimé Girard est parvenu à en déterminer la densité et le rendement.

Quel que soit le végétal qui l'abandonne par les incisions faites au liber de son écorce, c'est toujours avec le même aspect que le lait de caoutchouc se présente. C'est un liquide opaque, offrant à la vue une grande analogie avec le lait des animaux, d'un blanc plus mat cependant et d'un aspect plus visqueux. Examiné au microscope, le lait de caoutchouc se montre constitué, comme celui-ci, par une multitude de globules émulsionnés au milieu d'un sérum.

Le diamètre de ces globules, mesuré par M. Aimé Girard, est compris entre 3 et 5 μ.

La densité du lait est en général inférieure à l'unité; elle ne s'est montrée supérieure à l'unité que pour les laits de ficus algériens. La densité du sérum, débarrassé du caoutchouc, a varié de 1037 à 1040.

M. Aimé Girard s'est attaché à rechercher une méthode qui permît de doser le caoutchouc dans un lait, où il se trouve en émulsion. « Cette méthode consiste à modifier la nature du sérum,

par une addition d'alcool, de façon qu'à son contact, chaque globule, sans se dissoudre, se ramollisse à la surface et soit capable de se souder aux globules voisins. L'addition de l'aicool à 95° au lait de caoutchouc doit se faire progressivement et sans cesser d'agiter. Le lait se transforme en une masse pâteuse, volumineuse, d'aspect soyeux, qui, peu à peu, au fur et à mesure qu'augmente la proportion d'alcool, se coagule, devient compacte, nageant au milieu d'un sérum limpide et de couleur ambrée. La quantité d'alcool qu'il convient d'ajouter pour obtenir ce résultat représente environ le volume du lait. » — En suivant ce procédé plus ou moins modifié suivant l'état de coagulation que présentait le lait en expériences, M. Aimé Girard a obtenu les résultats suivants :

	Densité.	Caoutchouc 0/0.
Lait de Pernambouc (Haucornia)	0,990	31.6
Lait d'Afrique (lianes)	0,987	33.4
Lait de Para (Syphonia)	0,986	42.6
Lait du Nicaragua (Castilloa)	0,980	32.3
Ficus d'Algérie (Macrophylla)	1,000	37.5
— (Macrophylla)	1,005	37.1
— (elastica)	1,001	17.3
— (nitida)	0,971	31.3
— (lœvigata)	1,005	28.0
Ficus de la Nouvelle-Calédonie (Kickxia)	»	27.0

M. Aimé Girard à recherché à expliquer les méthodes empiriques qui servent à obtenir, dans les différentes contrées, la coagulation du lait de caoutchouc. On sait que les indigènes ont, la plupart du temps, recours à la chaleur; tantôt ils font bouillir le lait de caoutchouc (Mexique), tantôt ils le présentent, étalé sur une planchette devant un foyer fumeux (Brésil, Vénézuéla), tantôt enfin ils comptent sur l'ardeur du soleil pour coaguler le caoutchouc pendant son trajet vers le sol (Ouest Africain, Congo, etc.). M. Aimé Girard, en chauffant progressivement des lamelles minces de caoutchouc brut de différentes provenances, a montré qu'une température de 30° était toujours suffisante pour produire la soudure de ces lamelles. C'est donc la chaleur qui, ramollissant les globules laiteux à leur surface, leur permet de se réunir.

Dans un grand nombre de régions, les indigènes ajoutent au lait qu'ils veulent coaguler de l'alun (Brésil), du sel (côte d'Ivoire, Cameroon), de l'acide sulfurique (Maranham), du jus de citron (Madagascar, Bas-Ogooué), des infusions végétales (Pérou, Madagascar), etc. M. Aimé Girard a reconnu, en opérant sur du lait de

caoutchouc de Kickxia, que ces divers réactifs peuvent modifier la nature du sérum et faciliter l'agglomération du caoutchouc; mais ces réactifs n'ont une action décisive que quand la température s'élève et que les globules commencent à se ramollir. L'expérience a été faite d'ailleurs, tantôt sur des lamelles minces de caoutchouc brut, tantôt sur le lait lui-même. Le liquide proposé par le Dr Morisse (solution d'acide phénique à 4 0/0 additionnée d'acide sulfurique) semble donner de meilleurs résultats que les réactifs précédents, en gonflant même à froid et rendant poisseux les globules de caoutchouc.

L'analogie que présente, dans son aspect et dans ses propriétés, le lait de caoutchouc avec le lait des animaux a donné à M. Aimé Girard l'idée d'extraire le caoutchouc par barattage du lait réchauffé à 50°. Cette idée avait d'ailleurs, à peu près à la même époque, été émise par M. Ph. Rousseau, qui proposait de combiner l'action chimique des réactifs à l'action mécanique du barattage. En demandant à la chaleur seule de faciliter le barattage, M. Aimé Girard a pu, opérant au laboratoire sur des laits de ficus d'Algérie, produire l'agglomération de la gomme. Il a conseillé en 1895 à M. Bouéry, négociant importateur à Dubreka (Guinée française), d'emporter dans un de ses voyages une véritable baratte (baratte Savary) et de vouloir bien appliquer le procédé à des laits fraîchement recueillis. Deux années plus tard, M. Bouéry revenait et annonçait à M. Aimé Girard qu'en plusieurs régions, il avait obtenu par cette méthode les meilleurs résultats.

N° 202. — Dosage colorimétrique du cuivre; par M. Maurice LUCAS.

Une dissolution d'un sel de cuivre donne avec le ferrocyanure de potassium une coloration brun rouge; si la solution est étendue, ce précipité ne se rassemble que très lentement et laisse la solution limpide et colorée en rouge.

C'est cette coloration, dix fois plus sensible que celle donnée par l'ammoniaque, qu'on peut utiliser pour le dosage de faibles quantités du cuivre.

M. Jagnaux indique (1) qu'il faut traiter les solutions acides de cuivre par l'ammoniaque et les faire bouillir jusqu'à neutralité.

Mettre ensuite dans deux éprouvettes quelques gouttes de ferrocyanure de potassium, verser dans l'une un volume déterminé

(1) R. Jagnaux, *Analyse chimique*, p. 451.

de la solution à titrer et amener les deux éprouvettes au même volume au moyen d'eau distillée; ajouter $0^{gr},5$ d'azotate d'ammonium, puis verser dans l'éprouvette remplie d'eau une solution titrée de cuivre jusqu'à ce que les teintes soient identiques dans les deux éprouvettes.

Dans ces conditions :

1° La solution à titrer renferme plus d'azotate d'ammonium que l'essai type.

2° Le ferrocyanure de cuivre est, dans un cas, formé dans un faible volume de liquide; la solution, étendue ensuite, donne une coloration différente de celle qui est obtenue dans le volume définitif.

3° L'azotate d'ammonium ajouté après la réaction ne change pas la coloration, alors que, ajouté auparavant, il donne une apparence laiteuse et rose, une coloration plus intense et un précipité qui se rassemble très vite.

4° Si la solution à titrer renferme du chlorhydrate d'ammonium, l'ébullition lui fait perdre du cuivre; si elle renferme de l'azotate d'ammonium, le cuivre peut se précipiter à l'état d'azotate basique et ne plus donner de coloration uniforme.

On peut obtenir des résultats assez exacts en opérant toujours dans les mêmes conditions; on fait une échelle de types renfermant autant d'azotate d'ammonium que la liqueur à titrer et étendus au même volume; on ajoute dans tous à la fois le ferrocyanure de potassium et on compare les colorations aussitôt.

Mais il est préférable d'éviter la présence des sels en évaporant à sec les solutions chlorhydriques, reprenant par l'eau et opérant le titrage avec une burette remplie de liqueur type au 1/10000 de bichlorure de cuivre.

J'ai obtenu ainsi les résultats suivants :

Numéros.........	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
En milligr. :										
Prise d'essai.....	5,0	7,0	5,0	4,0	3,5	9,0	5,0	3,5	8,5	8,3
Quantité trouvée.	4,8	6,5	5,0	4,0	3,8	8,5	5,0	3,0	8,0	8,0

J'ai appliqué cette méthode au dosage de l'oxygène dans le cuivre marchand.

a) *Dosage de l'oxygène dans le cuivre.* — Le métal ayant été traité par l'azotate d'argent et le précipité, séparé du filtre comme je l'ai indiqué dans une note précédente, le traiter par une solution bouillante d'acide chlorhydrique à 5 0/0 qui dissout l'azotate

basique de cuivre, filtrer, évaporer à sec avec quelques gouttes d'acide sulfurique, reprendre par l'acide azotique, séparer le cuivre par électrolyse, le dissoudre dans l'acide azotique, l'évaporer à sec avec de l'acide chlorhydrique, reprendre 100 cc. d'eau et ajouter 5 gouttes d'une solution à 5 0/0 de ferrocyanure de potassium.

A 100 cc. d'eau et 5 gouttes de ferrocyanure de potassium, ajouter avec une burette graduée une solution de bichlorure de cuivre (Cu, = 0gr,100 par litre) jusqu'à coloration identique, en ayant soin de maintenir les deux liquides au même volume.

Le nombre de centimètres cubes de bichlorure de cuivre versés représente le nombre de dixièmes de milligrammes de cuivre.

L'électrolyse m'a paru nécessaire pour séparer le cuivre du fer : c'est le seul procédé possible avec l'emploi de l'acide sulfhydrique à 70°, qui est moins commode dans le cas particulier.

La séparation par l'ammoniaque, même répétée plusieurs fois, est incomplète; mais cet inconvénient serait négligeable. Elle introduit des sels ammoniacaux, qu'on peut produire, il est vrai, dans les essais types, mais qui n'en sont pas moins une condition défavorable; on ne peut les volatiliser sans entraîner du cuivre.

b) *Dosage du cuivre dans le fer, l'acier et la fonte.* — Le cuivre, électrolysé directement en solution azotique, est redissous et électrolysé une seconde fois pour séparer des traces d'oxyde de fer.

Ce dépôt est dosé par colorimétrie comme le précédent (*a*); l'électrolyse faite sur 1 gr. de métal peut donner un dépôt inférieur à 1 milligramme.

N° 203. — Séparation du cuivre et de l'antimoine; par M. Maurice LUCAS.

Un des moyens les plus fréquemment employés consiste à précipiter les deux métaux à l'état de sulfures et à redissoudre le sulfure d'antimoine dans le sulfure de sodium. La séparation complète exige souvent quatre à cinq traitements successifs; on ne peut en surveiller la marche que sur des portions très restreintes de liquide pour ne pas fausser l'analyse; enfin il y a toujours un peu de sulfure de cuivre dissous par le sulfure de sodium, et si l'antimoine est dosé ensuite par électrolyse, ce cuivre se dépose avec lui sur la cathode.

Il m'a paru plus simple et plus avantageux d'opérer de la manière suivante :

Après le premier traitement par le sulfure de sodium, on chauffe

avec 5 cc. d'eau oxygénée pour détruire les polysulfures et on soumet à une première électrolyse en suivant les indications de Classen (1), mais sans séparer le sulfure de cuivre qui se rassemble au fond du liquide.

On pèse alors le dépôt métallique, on chauffe le liquide pour redissoudre le soufre précipité, on traite par 5 cc. d'eau oxygénée pour détruire les polysulfures, on ajoute un peu de sulfure de sodium, on remet à l'électrolyse : le second dépôt couvre le premier; on pèse la somme des deux et on conserve ce métal.

On recommence de même une troisième fois, mais avec une nouvelle cathode; on pèse ce troisième dépôt, on le redissout dans l'acide azotique et on y dose le cuivre par colorimétrie pour voir s'il y a encore ou non dépôt d'antimoine et s'il y a lieu de faire une quatrième électrolyse.

On dissout le dépôt Sb + Cu dans l'acide azotique, on filtre. On traite par l'ammoniaque et quelques gouttes de sulfure d'ammonium; le sulfure de cuivre qui se précipite est filtré, redissous et le cuivre dosé par colorimétrie au moyen du ferrocyanure de potassium, comme je l'ai indiqué dans une note précédente. Cette proportion de cuivre est retranchée de celle de l'antimoine et ajoutée à celle du cuivre dosé dans le résidu; ce dosage secondaire de cuivre est inévitable, quelle que soit la manière d'employer le sulfure de sodium.

Enfin le sulfure de cuivre n'est filtré qu'après avoir détruit par l'eau oxygénée la majeure partie du sulfure de sodium.

Voici, à titre de renseignement, quelques chiffres obtenus de cette manière :

Composition de l'échantillon.		Quantités pesées de Sb + Cu.				Antimoine total.	Cuivre des cathodes.	Cuivre électrolysé.	Cuivre total.
Sb pur.	Cu pur.	1re électrolyse 12 heures	2e électrolyse 6 heures.	3e électrolyse 12 heures	4e électrolyse 6 heures.				
0.110	0.096	0.106	0.006	0.0083	0.004 cuivre seul	0.110	0.0148	0.0817	0.09[illegible]
0.0736	0.150	0.0682	0.0013	0.0053	0.0018 cuivre seul	0.0739	0.0057	0.1443	0.150
0.100	0.100	0.103	0.0043	0.001 cuivre seul	»	0.0995	0.0088	0.0912	0.100
0.107	0.032	0.1075	0.005	0.0025 cuivre seul	»	0.1075	0.0075	0.0248	0.0323
0.100	0.100	0.101	0.005	0.004	0.002 cuivre seul	0.099	0.013	0.0865	0.0995

(1) Classen et Blass, *Analyse électrolytique quantitative*, p. 85.

La quatrième analyse a été obtenue en présence de 0gr,008 d'étain pur qui ont été retrouvés ensuite par l'analyse.

Cette méthode est une application, bien que moins parfaite, de la méthode de séparation par électrolyse qui a été réalisée par M. Riche pour le cuivre et le fer, et par M. O. Ducru pour le nickel et le fer.

N° 204. — Sur un appareil permettant d'obtenir des courants gazeux synchrones dans le dosage des gaz de l'atmosphère; par MM. Félix MARBOUTIN et Adrien PÉCOUL.

Nous faisons à l'Observatoire municipal de Montsouris des analyses journalières de l'acide carbonique contenu dans l'air; désireux de comparer les résultats obtenus par des appareils fonctionnant les uns le jour, d'autres la nuit, avec les résultats donnés par des appareils à marche continue, nous avons éprouvé de grandes difficultés pour effectuer nos prises d'air.

Les appareils de comparaison devaient prélever au même instant, la même fraction du volume total de l'air soumis à l'analyse et les courants d'air obtenus devaient avoir des débits rigoureusement proportionnels. C'est ce que nous appelons des courants gazeux synchrones.

L'appareil suivant nous a donné des résultats très satisfaisants :



Un tube en U de 5 mm. de diamètre intérieur, dont les branches verticales écartées de 300 mm. portent chacune une ampoule de

30 mm. de diamètre, peut osciller autour d'un axe perpendiculaire à son plan. Ce tube contient du mercure de telle façon qu'à l'état d'équilibre stable les boules soient à demi remplies.

Si l'on fait osciller le basculeur ainsi constitué autour de son axe de suspension, les boules se remplissent et se vident à tour de rôle; si chaque boule est en relation avec deux soupapes l'une d'aspiration, l'autre de refoulement, une série d'oscillations produira un courant d'air intermittent.

Chaque soupape est constituée par un tube en U contenant du mercure, une branche du tube est semi-capillaire, l'autre a 30 mm. de diamètre intérieur. Un tube en T réunit chaque extrémité du basculeur à la branche chargée d'une 1re soupape (aspiration) et à la branche semi-capillaire d'une 2e soupape (refoulement).

Le courant intermittent se régularise très simplement en branchant les deux extrémités d'un basculeur sur une même prise d'air et en plaçant en avant des soupapes d'aspiration un vase d'une capacité suffisante pour qu'il puisse former volant. La vitesse d'oscillation, le volume des boules et des pinces de serrage placées sur la canalisation permettent d'obtenir des débits assez variables.

Les basculeurs peuvent être mis en mouvement par un moteur quelconque. A l'Observatoire de Montsouris, nous avons six basculeurs, faisant 4 oscillations complètes par minute et donnant chacun un débit de 4 litres à l'heure. Ils sont montés sur un même axe d'oscillation et mis en mouvement par une petite turbine à eau. L'isochronisme de ces appareils ne laisse rien à désirer, mais leur régularité de vitesse dépend de la pression de l'eau qu'il faut régulariser.

Un mouvement d'horlogerie permettrait d'obtenir des oscillations isochrones et l'on aurait alors un véritable compteur à gaz aspirant et foulant qui donnerait des volumes égaux dans des temps égaux.

(Travail fait a l'Observatoire municipal de Montsouris, service chimique.)

N° 205. — A propos d'un mémoire de M. Lepierre sur la détermination de l'acidité des urines ; par M. G. DENIGÈS.

Dans un travail récemment inséré dans ce *Bulletin* (20 juillet 1898, p. 655), M. Lepierre a publié un procédé de détermination de l'acidité absolue des urines, identique dans son principe et dans son application à celui que j'ai fait connaître dans ma thèse de doctorat en médecine (Bordeaux, 10 décembre 1884), bien antérieu-

rement aux classiques (1) uniquement cités par M. Lepierre et dont les auteurs n'ont jamais, d'ailleurs, revendiqué pour eux-mêmes la paternité de la méthode.

C'est en effet à Maly (1876-1877) que nous devons les premières notions exactes sur la réaction absolue des humeurs de l'organisme et sur les moyens de la déterminer, et je crois avoir été le premier à appliquer ces notions à l'urine.

Je reproduis du reste, ici, celles des conclusions de ma thèse qui sont presque superposables aux résultats de M. Lepierre.

« L'acidité de l'urine paraît due, par ordre d'importance : 1° aux phosphates monométalliques ou phosphates acides; 2° aux acides urique, carbonique, hippurique; 3° à des traces probables d'acides minéraux libres et à de petites quantités de nombreux acides de la série aromatique. »

. . . .

« Une humeur est acide toutes les fois qu'elle contient de l'hydrogène remplaçable par un métal (bien entendu, par voie de double décomposition avec un alcali); cette définition est tout à fait indépendante de l'action de l'humeur sur les papiers réactifs. »

. . . .

« Pour doser l'acidité totale d'une urine, c'est-à-dire la quantité d'*hydrogène basique* qu'elle renferme, il faut ajouter à cette urine un excès d'alcali, puis un excès de chlorure de baryum, filtrer et doser dans le produit de filtration l'alcali non neutralisé. »

Un mode opératoire plus précis est indiqué dans le cours de l'ouvrage.

Depuis l'époque où ce travail a paru, une note de M. Blarez (1) est venue apporter une objection à la méthode des sels barytiques. Ce savant a, en effet, observé que le phosphate de baryte qui prenait naissance *à froid*, par addition de chlorure de baryum à un liquide renfermant un mélange de phosphates alcalins et d'alcali en excès, renfermait de 2 à 4 dixièmes de baryum en plus de la quantité de ce métal nécessaire pour donner le phosphate tribarytique théorique, résultats conformes aux déterminations thermiques de M. Berthelot.

Toutefois, à chaud, ces sels surbasiques ne paraissent pas se produire; c'est pour ces raisons que, dans mon *Précis de chimie analytique* (Storck, éditeur, Lyon), p. 717, j'ai modifié le manuel

(1) A. GAUTIER, *Chimie biologique*, 2e édit., 1897. — ENGEL et MOITESSIER, *Chimie biologique*, 1897.

opératoire primitif et indiqué le suivant pour la détermination de l'acidité absolue de l'urine.

« On met dans une capsule de porcelaine 20 cc. d'urine, 20 cc. de soude ou de potasse N/10 et 10 cc. d'une solution à 10 0/0 de chlorure de baryum. On porte à l'ébullition, on introduit le contenu de la capsule et ses eaux de lavage dans un matras jaugé de 100 cc. et, après refroidissement, on complète le volume à 100 cc., on agite et on filtre.

« A 50 cc. du filtrat on ajoute 10 cc. d'acide chlorhydrique N/10 de la phtaléine et de la soude N/10, jusqu'à virage au rose, soit C cc. employés.

« La valeur $C \times 100$ indique la proportion de liqueur alcaline N/10 ainsi nécessaire pour saturer un litre d'urine.

« $C \times 100 \times \frac{E}{10.000} = \frac{CE}{100}$ (E représentant l'équivalent acidimétrique de l'acide pris pour type) fournira le degré de l'acidité exprimé en acide oxalique, chlorhydrique, etc. ».

N° 206. — Sur l'acidité urinaire ; par M. E. LÉPINOIS.

Tout récemment, M. Ch. Lepierre publiait ici même le résultat de ses travaux sur l'acidité urinaire. La méthode de détermination qu'il décrit n'est autre que celle déjà ancienne de Maly, reprise par Guichard en 1893 et par Drouin dans une thèse sur l'alcalinité du sang.

Or, Lieblein, en Allemagne (1), a démontré l'inexactitude de ce procédé. Moi-même, en 1896 (2), j'ai fait voir que le $BaCl^2$, bien que neutre aux réactifs indicateurs, augmente l'acidité d'un milieu contenant du phosphate monosodique et fait naître une réaction acide, lorsqu'il y a dans la liqueur du phosphate bisodique. Par ce moyen l'acidité d'une urine peut s'accroître d'un tiers et même davantage, ce qui explique les chiffres plus élevés de M. Lepierre.

Enfin, il y a peu de temps (3), j'ai démontré qu'il était absolument nécessaire d'éliminer la chaux, avant de procéder à un dosage acidimétrique, chaque fois que cette base se trouve en présence d'un phosphate soluble, dans l'urine ou tout autre liquide (4).

(1) *Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 52.
(2) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1896.
(3) *Soc. de biol.*, mars 1898.
(4) Le travail complet paraîtra in *Arch. de méd. exp.*, 1898.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la microstructure des alliages de fer et de nickel ; F. OSMOND (*C. R.*, t. **126**, p. 1352 ; 9.5.98).— Les alliages forgés de fer et de nickel (de 0 à 50 0/0 de nickel), au point de vue de leur microstructure, se divisent en 3 groupes : 1° jusqu'à une teneur en Ni de 8 0/0, cette structure est semblable à celle des aciers ordinaires sans nickel, les dimensions des grains de fer sont plus petites, les cassures ont un aspect fibreux ; 2° les alliages contenant de 12 à 25 0/0 Ni montrent sur une coupe, après attaque, des faisceaux fibreux rectilinéaires s'orientant parallèlement à 3 directions principales. Le carbone, s'il ne se trouve qu'en très faible quantité, ne forme pas de carbures liquatés discernables : ces caractères sont à peu près ceux des aciers au carbone *trempés ;* 3° ce groupe comprend les alliages non magnétiques à 25 0/0 Ni environ et ceux qui retrouvent leurs propriétés magnétiques à la faveur d'un excès de Ni (30 à 50 0/0) ; leur structure est purement cristalline. Les alliages de fer et de nickel possèdent encore cette propriété de devenir facilement schisteux sous l'influence du forgeage.

G. ANDRÉ.

Sur un borocarbure de glucinium ; P. LEBEAU (*C. R.*, t. **126**, p. 1347 ; 9.5.98). — Le bore réduit la glucine à la temp. du four électrique. On mélange 75 p. de glucine avec 45 p. de bore et on chauffe le mélange, comprimé dans une nacelle de charbon disposée à l'intérieur d'un tube de même substance, dans le four électrique. Après refroidissement, il reste une masse cristalline à aspect métallique contenant du carbone, du bore et du glucinium. Cette matière est sans action sur l'eau ; sa formule est $Bo^6C.3CGl^2$. Le borocarbure de glucinium est en cristaux brillants ; D=2.4 ; inaltérable à l'air à la temp. ordinaire ; brûle dans le chlore vers 450° ; le brome agit de même, l'iode est sans action à la temp. du ramollissement du verre ; il agit, au contraire, quand on opère dans un tube de porcelaine. Les hydracides gazeux réagissent sur le borocarbure ; les acides minéraux, et surtout AzO^3H, le dissolvent.

G. ANDRÉ.

Sur la préparation et les propriétés du fluorure de glucinium anhydre et de l'oxyfluorure de glucinium; P. LEBEAU (*C. R.*, t. **126**, p. 1410; 16.5.98). — On dissout la glucine dans HF et on évapore; en séchant la masse à 100°, on obtient un produit déliquescent qui retient encore de l'eau. En portant ce produit au rouge, on trouve que sa composition est alors sensiblement constante, elle répond à celle d'un oxyfluorure $5GlF^2.2GlO$, celui-ci se dissout complètement dans l'eau. D. à 15° = 2.01. En chauffant le produit, desséché au bain-marie, dans un courant de HF au rouge vif, on obtient une masse fondue transparente, déliquescente, dont la composition est celle du fluorure anhydre GlF^2. On obtient ce même fluorure en chauffant dans un courant de CO^2 le sel double $GlF^2.2AzH^4F$.

Le fluorure de glucinium fond en prenant l'aspect pâteux du verre; il devient très fluide à 800°. A cette température, il est notablement volatil; il est très soluble dans l'eau et l'alcool à 90°. L'oxygène le transforme en oxyfluorure; HF ne forme pas avec lui de fluorure acide. Le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium le réduisent. G. ANDRÉ.

Actions chimiques de l'effluve électrique. Alcools et dérivés éthérés en présence de l'azote; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 616; 28.2.98). — L'auteur résume ses expériences en quelques propositions qui peuvent être ainsi énoncées : les alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, allylique fixent de l'azote sous l'influence de l'effluve; il se produit des composés condensés de nature amidée et spécialement alcaline (amidines et congénères). Cette fixation d'azote est accompagnée, dans le cas des alcools de la série grasse, d'une perte d'hydrogène : 2 atomes pour les alcools éthylique et propylique, 1 seul pour l'alcool méthylique. Il convient de rapprocher cette perte d'hydrogène de celle qu'éprouvent les carbures saturés CH^4, C^2H^6 libres ou en présence d'azote. L'alcool allylique ne perd pas d'hydrogène alors que ses éléments s'unissent à l'azote, ce qui le rapproche, à cet égard, de l'acétylène et de l'allylène. — Les phénols fixent de l'azote sans perte d'hydrogène notable, pas plus que les carbures benzéniques d'où ils dérivent. — Une molécule des alcools de la série grasse fixe 1 at. d'azote pour 2 at. d'hydrogène éliminés ; 1 atome d'azote est fixé pour 2 mol. d'alcool méthylique, alors que la même fixation répond à peu près à une seule molécule d'alcool éthylique et propylique, lesquels se comportent de même manière. Il faut 3 mol. d'alcool allylique pour fixer 2 at. d'azote. Si on rapproche ces re-

lations de la fixation de l'azote par les carbures générateurs d'alcools, on voit que, pour le formène et l'alcool méthylique, le rapport entre le nombre d'atomes de carbone et celui de l'azote est le même. Pour l'éthane ou l'éthylène et le propylène, ce rapport est, au contraire, à peu près la moitié de celui observé avec les alcools éthylique et propylique. 1 mol. d'alcool allylique fixe également plus d'azote que 1 mol. d'allylène. — La fixation de l'azote a lieu suivant les mêmes rapports sur les deux alcools propylique normal et isopropylique, précisément comme sur le propylène et le triméthylène. Les trois phénols diatomiques, dans les mêmes conditions de temps, ont présenté des différences considérables relativement à la fixation de l'azote. — L'oxyde de méthyle $(CH^3)^2O$ et l'azote (volumes égaux) ont fourni un dérivé condensé dans lequel les rapports ont été : $C^2H^{4\cdot3}OAz^{1\cdot25}$, l'éther ordinaire et l'azote (excès de ce gaz) ont fourni un dérivé condensé dans lequel les rapports des éléments ont été : $C^4H^{6\cdot4}Az^2O$. — Enfin, il faut remarquer qu'il existe une relation entre la perte d'hydrogène éprouvée par les carbures et alcools saturés, sous l'influence de l'effluve et la fixation de l'azote par ces composés. G. ANDRÉ.

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Les aldéhydes et l'azote; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 671; 7.3.98). — Lorsque l'effluve agit sur les carbures et alcools de la série grasse, il y a élimination d'une certaine dose d'hydrogène; aussi la synthèse des composés azotés qui dérivent des carbures et des alcools est-elle connexe de celle des composés azotés dérivant des aldéhydes. L'auteur a examiné à cet égard les aldéhydes primaires, éthylique, propylique, puis l'acétone. Il a étendu ses recherches aux dérivés condensés des aldéhydes tels que l'aldol, le paraldéhyde, l'aldéhyde méthylique dissous, le trioxyméthylène; puis aux corps suivants : camphre, furfurol, aldéhyde benzoïque, benzoïne, aldéhydes cinnamique et salicylique, quinone. — Tous ces corps ont fixé l'azote avec formation de composés condensés, amides ou amines de l'ordre des dérivés ammoniacaux des aldéhydes. Les polymères aldéhydiques fixent plus lentement l'azote (paraldéhyde, trioxyméthylène), cette fixation est assez rapide dans le cas de l'aldol. Le glucose et les dérivés cellulosiques fixent faiblement l'azote. Cette fixation de l'azote sur les aldéhydes ne provoque que des pertes d'hydrogène bien moins marquées qu'avec les carbures et alcools correspondants; ceci s'explique si on observe que ces principes dérivent déjà des alcools par perte d'hydrogène et qu'ils se rapprochent par là des carbures acétyléniques et benzéniques,

lesquels n'éliminent pas d'hydrogène en proportion sensible sous l'influence de l'effluve.

Dans le cas des aldéhydes isomères avec les alcools (aldéhydes propyliques et alcool allylique), la fixation d'azote a été plus que double de celle qui a eu lieu sur l'alcool isomère; dans le cas des aldéhydes isomères avec les éthers des alcools diatomiques (aldéhyde éthylique et éther glycolique), il y a prépondérance pour l'éther. Dans le cas d'une aldéhyde isomère avec un acide (aldéhyde salicylique et acide benzoïque), l'acide fixe l'azote plus vite. — Quant aux rapports entre l'azote fixé et la formule de l'aldéhyde fixatrice, on remarque que 1 mol. d'aldéhyde éthylique fixe un peu moins de 1 at. d'azote alors que 1 mol. des aldéhydes propyliques primaire et secondaire en fixent trois fois autant.— La dose d'azote fixée sur une moléc. aldéhydique diminue à mesure que cette moléc. est plus condensée; il en résulte que les hydrates de carbone fixent, sous un même poids, des proportions d'azote très faibles qui diminuent encore dans leurs dérivés humiques. On doit, pour opérer une fixation électrique d'azote, s'adresser de préférence aux corps qui dérivent des séries les plus simples. G. ANDRÉ.

Actions chimiques de l'effluve. Acides organiques et azote; BERTHELOT (*C. R.*, t. **126**, p. 681; 7.3.98). — L'auteur a opéré sur des acides volatils (formique, acétique, propionique), des éthers dérivés de ces acides et quelques acides non volatils. Dans ce dernier cas, l'étude a été purement qualitative, car l'état physique de ces composés ne permettait pas d'atteindre les limites.— En général, les acides organiques fixent de l'azote comme les carbures, les alcools, les aldéhydes. Dans le cas des acides, la perte d'hydrogène est nulle ou très faible. Les acides acétique et propionique fixent 1 at. 1/2 environ d'azote; cette réaction comprend en réalité deux parties, un atome d'azote se fixant sur le composé carboné, le surplus s'unissant à l'eau formée simultanément et fournissant du nitrite d'ammonium. L'ac. formique se comporte différemment; cet acide, instable, se décompose d'abord sous l'influence de l'effluve et l'azote se fixe en vertu d'une réaction secondaire. — L'oxygène demeure en totalité, ou sensiblement, fixé dans les composés solides ou liquides (parfois à l'état d'eau), il ne se fait donc ni CO, ni CO^2. Seuls, les acides formique, maléique, pyruvique dégagent des doses notables de CO; l'acide glycolique dégage CO^2. Les éthers formiques absorbent plus d'azote que l'acide formique et dégagent CO et CO^2. — Les acides isomériques se conduisent différemment;

l'aptitude à fixer l'azote est fort différente chez les acides maléique et fumarique, et chez les trois acides oxybenzoïques.

G. ANDRÉ.

Sur un nouvel alcool tertiaire incomplet, le diméthylhepténol; Ph. BARBIER (*C. R.*, t, **126**, p. 1423; 16.5.98). — La préparation de ce corps s'effectue en chauffant dans un autoclave, à 150°, pendant 8 heures, un mélange de 200 gr. de lémonol avec 100 gr. de potasse dissoute dans très peu d'alcool. On précipite par l'eau, on lave la couche huileuse qui s'est séparée avec de l'ac. acétique dilué, puis avec de l'eau et on sèche. La rectification dans le vide donne un corps bouillant à 79° (H = 10 mm.), de formule $C^9H^{18}O$. Ce liquide fixe 1 mol. de brome et, chauffé à 140° avec de l'anhydride acétique, il donne un éther acétique $C^{19}H^{17}(OC^2H^3O)$ qui bout à 84-86° (H = 11 mm.) La constitution de cet alcool non saturé, différant de l'alcool générateur par un atome de carbone en moins, a été déterminée par l'étude de ses produits d'oxydation. Le mélange chromique fournit avec lui : de la diméthylcétone, de la méthylhepténone, une petite quantité d'ac. lévulique provenant de l'oxydation plus profonde de la méthylhepténone. La diméthylcétone est un produit de destruction de la méthylhepténone, produit principal de l'oxydation du diméthylhepténol. Ce dernier ne peut donc être qu'un alcool tertiaire; sa formule de constitution doit être :

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH)\text{-}CH^3 .$$

Cette substance est donc le *diméthyl-2.6-heptène-2-ol-6*.

Le diméthylhepténol laissé en contact, à froid et pendant seize heures, avec SO^4H^2 à 50 0/0, fixe H^2O et donne un glycol bitertiaire. Celui-ci n'est pas stable, il se déshydrate et fournit de l'oxyde de diméthylheptène $C^9H^{18}O$, bouillant à 132-133°, à odeur de menthe et de camphre.

G. ANDRÉ.

Sur les monoéthers phosphoriques; J. CAVALIER (*C. R.*, t. **126**, p. 1285; 2.5.98). — L'auteur critique les résultats obtenus récemment par M. Bélugou (18 avril 1898) relativement à la chaleur de neutralisation de $PO^4(C^2H^5)H^2$ par KOH. La troisième molécule de base donne toujours des dégagements de chaleur très faibles avec l'un quelconque des monoéthers $PO^4(C^2H^5)H^2$, $PO^4(CH^3)H^2$, $PO^4(C^3H^5)H^2$ (avec NaOH, par exemple, on a : $0^{Cal},86$, $0^{Cal},42$, $0^{Cal},37$). M. Bélugou a obtenu $+2^{Cal},8$ avec la 3e molécule de KOH agissant sur $PO^4(C^2H^5)H^2$.

G. ANDRÉ.

Chaleur de neutralisation de l'acide phénylphosphorique; G. BELUGOU (*C. R.*, t. 126, p. 1575; 31.5.98). — L'acide monophénylphosphorique, neutralisé par NaOH, a fourni les chiffres suivants :

$$PO^4(C^6H^5)H^2 \text{ diss.} + NaOH \text{ diss.} = PO^4(C^6H^5)NaH \text{ diss.} + H^2O \ldots \quad +14^{Cal},6$$
$$PO^4(C^6H^5)NaH \text{ diss.} + NaOH \text{ diss.} = PO^4(C^6H^5)Na^2 \text{ diss.} + H^2O \ldots \quad +13,8$$

Les deux fonctions acide fort et acide faible de l'ac. phosphorique persistent; l'acide phénylphosphorique se conduit, au méthylorange et à la phtaléine, comme l'acide phosphorique et ses monoéthers. G. ANDRÉ.

Données thermiques relatives à l'acide éthylmalonique. Comparaison avec ses isomères, les acides glutarique et méthyl-succinique; G. MASSOL (*C. R.*, t. 126, p. 1354; 9.5.98). — L'*acide éthylmalonique* anhydre fond à 111°,5; sa chaleur de dissolution est égale à $-2^{Cal},96$. — *Éthylmalonate de potasse*. On a :

$$C^5H^8O^4 \text{ diss.} + KOH \text{ diss.} = C^5H^7O^4K \text{ diss. dégage } + 14^{Cal},08,$$

$$C^5H^7KO^4 \text{ diss.} + KOH \text{ diss.} = C^5H^6K^2O^4 \text{ diss. dégage } + 13^{Cal},8.$$

La chaleur de formation du sel neutre solide, à partir de l'acide et de la base solides, donne $+48^{Cal},25$. La comparaison des 3 isomères suivants montre que la *valeur acidimétrique* mesurée thermiquement par la *chaleur de formation du sel neutre de potasse solide* varie pour chacun des isomères; elle diminue progressivement avec l'écartement des carboxyles :

		Cal
Position 1 : 3.	Acide éthylmalonique...............	+ 48,25
— 1 : 4.	Acide méthylsuccinique.............	+ 45,18
— 1 : 5.	Acide glutarique normal............	+ 44,21

Ces données sont comparables à celles que l'auteur a déjà obtenues pour les 3 phtalates neutres de potasse. G. ANDRÉ.

Nouvelles recherches sur les réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en présence des alcalis; BERTHELOT (*C. R.*, t. 126, p. 1409; 23.5.98). — L'oxydation du pyrogallol par l'oxygène libre varie suivant la nature des bases mises en présence : potasse, soude, baryte, ammoniaque. La *potasse* étant employée dans la proportion de 1 équiv. ou plus, la dose de O absorbé s'élève à 3 atomes. La *soude* se conduit de même: on obtient en même temps 1 vol. CO égal aux 2,2 centièmes du volume de O absorbé. La *baryte* se conduit différemment. Avec les rapports

$C^6H^6O^3 + {}^3/_2BaO.H^2O$, on a une absorption d'oxygène de 1 atome seulement, il se produit un abondant ppté. Deux autres expériences faites dans les rapports $C^6H^6O + {}^{1.33}/_2BaO.H^2O$ ont donné une valeur un peu plus faible que 2 at. oxygène absorbé par mol. de pyrogallol; l'absorption est moitié plus faible en présence d'un excès de BaO, ce qu'il faut vraisemblablement attribuer à la solubilité moindre du produit oxydé qui se précipite tout d'abord en présence d'un excès de BaO. CO formé en présence $0.67BaO.H^2O$ ne s'élève qu'à 6 millièmes du volume de O absorbé, en présence de ${}^2/_2BaO.H^2O$, à 4 millièmes. En ce qui concerne l'*ammoniaque*, on a opéré avec les rapports $C^6H^6O^3 + 3AzH^3$; l'absorption de O, rapide au début, se ralentit ensuite, elle répond finalement à 4 atomes. CO formé = 6 millièmes du volume de O absorbé. — Les produits formés dans l'oxydation du pyrogallol par O libre, sous l'influence des alcalis en excès, peuvent être extraits par l'éther; ils répondent sensiblement à la formule $C^{20}H^{20}O^{11}$, laquelle ne diffère de celle de la purpurogalline $C^{20}H^{16}O^9$ que par $2H^2O$ en plus. Il ne se forme pas d'acides volatils en dose notable dans la réaction de O sur le pyrogallate potassique. — L'étude des produits d'une oxydation finale et prolongée a fourni les résultats suivants : la matière qui se dissout dans l'éther répond sensiblement à la formule $(C^4H^4O^3)^n$, elle représente 10 0/0 du pyrogallol employé; la matière soluble dans l'eau, brune, solide, amorphe, qui représente les 86 centièmes du pyrogallol, répond à la formule $(C^5H^5O^4)^n$ ou $C^{20}H^{20}O^{16}$. Si on compare l'état initial $C^6H^6O^3 + O^3$ à l'état final $CO^2 + CO + (C^4H^4O^3)^n + (C^5H^5O^4)^n$, on retrouve sensiblement le carbone et l'oxygène, mais il y a un déficit de 1/5 sur l'hydrogène; on en conclut que, pendant le cours des traitements et évaporations, au contact de l'air, le produit a éprouvé une oxydation partielle qui lui a enlevé, sous forme d'eau, le cinquième de son hydrogène. On peut traduire la genèse de ces divers composés par les formules suivantes :

Purpurogalline........	$4C^6H^6O^3 + 9O = C^{20}H^{16}O^9 + 4CO^2 + 4H^2O.$
Son hydrate...........	$4C^6H^6O^3 + 9O = C^{20}H^{20}O^{11} + 4CO^2 + 2H^2O.$
Composé suroxydé.....	$4C^6H^6O^3 + 14O = C^{20}H^{20}O^{16} + 4CO^2 + 2H^2O.$

Cette condensation n'est vraisemblablement pas directe; elle s'effectue par l'intermédiaire d'un principe aldéhydique. Le composé soluble dans l'éther $(C^4H^4O^3)^n$ dérive du composé principal par oxydation et perte de CO^2 :

$$C^{20}H^{20}O^{16} + 6O = C^{16}H^{16}O^{12} + 4CO^2 + 2H^2O.$$

G. ANDRÉ.

Sur quelques dérivés halogénés de l'éthylphénylcétone; A. COLLET (*C. R.*, t. **126**, p. 1577 ; 11.5.98). — L'auteur obtient des dérivés halogénés de l'éthylphénylcétone par l'action des chlorures de propionyle et d'α-bromopropionyle sur le benzène monochloré ou monobromé en présence de $AlCl^3$. — L'*éthyl-p.-chlorophénylcétone* $C^2H^5.CO.\underset{(1)}{C^6}\underset{(4)}{H^4}.Cl$ forme des cristaux fusibles à 35-36°, solubles dans l'alcool et CS^2. Oxydée par $KMnO^4$ en solution alcaline, elle fournit de l'ac. p.-chorobenzoïque. L'*oxime* fond à 62-62°,5, l'*hydrazone* fond à 94-96°. — L'*éthyl-p.-bromophénylcétone* cristallise en longues aiguilles incolores, solubles dans l'alcool et dans CS^2, fusibles à 44-45°; l'*oxime* fond à 90-91°, l'*hydrazone* à 99-101°. — La *brométhyl-p.-chlorophénylcétone* $CH^3.CHBr.\underset{(1)}{CO}.C^6\underset{(4)}{H^4}Cl$ est soluble dans l'alcool et dans CS^2, elle fond à 77°,5 ; la *brométhyl-p.-bromophénylcétone* fond à 84-84°,5. G. ANDRÉ.

Sur les acides diméthylamido-diéthylamido, orthobenzoyl et ortho-benzylbenzoïques et quelques-uns de leurs dérivés; G. HALLER et A. GUYOT (*C. R.*, t. **126**, p. 1248; 2.5.98). — L'acide *diméthylamidobenzoylbenzoïque* forme avec l'eau un hydrate efflorescent; anhydre, il fond à 203-204°, il cristallise au sein des alcools méthylique et éthylique avec 1 mol. de ces alcools. La distillation sèche de son sel de baryum donne de la *diméthylparamidobenzophénone*, fondant à 92°. L'acide précédent s'unit à la phénylhydrazine en donnant des aiguilles incolores qui fondent à 158°, assez solubles dans $CHCl^3$ et dans C^6H^6. Quand on réduit l'acide diméthylamidé par l'amalgame de sodium, la liqueur devient incolore ; l'addition d'acide acétique donne des feuilles d'un blanc nacré, fondant à 188° et qui constituent la *diméthylamidomonophénylphtalide*. — En prolongeant l'action de l'amalgame de sodium ou en réduisant l'acide par KOH + Zn, on obtient, par réduction plus profonde, l'acide *diméthylamidobenzylbenzoïque* fondant à 174°. — L'acide *diéthylamidobenzoylbenzoïque*, déjà décrit par les auteurs, cristallise dans les alcools méthylique et éthylique en se combinant à 1 mol. de ces alcools, comme son homologue supérieur. Réduit par une action modérée, il donne aussi une phtalide; réduit par Zn + NaOH, il fournit l'acide *diéthylaminobenzylbenzoïque*. — L'acide *diéthylamidométaoxyorthobenzoylbenzoïque* prend naissance par condensation de molécules égales d'anhydride phtalique et de diéthylaminométaoxyphénol; il fond à 203°. Réduit par Zn + KOH, il fournit l'acide *diéthylaminométaoxybenzylbenzoïque*, celui-ci fond à 188°. G. ANDRÉ.

Sur la préparation et les propriétés des dialcoylamido-anthraquinones-3; A. HALLER et A. GUYOT (*C. R.*, t. **126**, p. 1544; 31.5.98).— *Condensation de l'ac. diméthylamidobenzoylbenzoïque.* — On chauffe entre 175 et 180° 1 p. d'acide avec 10 p. SO^4H^2 concentré. On verse le produit de la réaction dans l'eau, il se fait un ppé rouge floconneux qui, lavé et essoré, cristallise dans le benzène et le toluène en aiguilles rouges sublimables fondant à 181°. Cette diméthylamidoanthroquinone $C^6H^4<^{CO}_{CO}>C^6H^3Az(CH^3)^2$ est accompagnée de produits d'oxydation mal définis qui en diminuent le rendement. Pour augmenter ce rendement, on s'adresse à l'ac. diméthylamidobenzylbenzoïque que l'on chauffe avec SO^4H^2, on obtient ainsi du *diméthylamidoanthranol;* ce corps, très altérable, s'oxyde en donnant de la diméthylamidoanthraquinone identique à celle obtenue plus haut.

Condensation de l'ac. diéthylamidobenzoylbenzoïque. — Cet acide se comporte comme son homologue inférieur. Il fournit, avec SO^4H^2, la diéthylamidoanthraquinone. On obtient un meilleur rendement en partant de l'acide diméthylamidobenzoïque. La diéthylamidoanthraquinone cristallise en feuillets rouges, au sein du toluène bouillant, elle fond à 162°. Ces nouveaux dérivés anthraquinoniques ne peuvent avoir que la constitution suivante :

CO
8 1
7 2
6 3 AzR²
5 4
CO

G. ANDRÉ.

Action des alcalis sur l'ouabaïne; ARNAUD (*C. R.*, t. **126**, p. 1280; 2.5.98).— Les alcalis, en solution aqueuse ou alcoolique, n'hydrolysent pas l'ouabaïne, même à l'ébullition. Il se produit un dérivé formé sans dédoublement et sans production de sucre réducteur : c'est un acide monobasique donnant des sels très solubles, difficilement cristallisables. Cet acide, que l'auteur appelle *ouabaïque*, s'obtient en chauffant pendant 12 heures à l'ébullition 1 part. d'ouabaïne avec 3 part. de $Sr(OH)^2$ dissoute dans dix parties d'eau; on sature à chaud par CO^2, on filtre, on évapore dans le vide à sirop et on verse dans l'alcool absolu. Le sel strontique se sépare d'abord en flocons blancs, puis cristallins. On décompose ce sel par SO^4H^2 pour avoir l'acide. Celui-ci est amorphe, ressemblant à de la gomme, soluble dans eau et alcool, il fond peu nettement vers 235° avec décomposition. Lévogyre. Il s'hydrolyse par les acides

minéraux en donnant du rhamnose et une résine ressemblant à celle qui se produit dans l'hydrolyse elle-même de l'ouabaïne.

L'acide ouabaïque $C^{30}H^{48}O^{13}$ donne un *sel de sodium* $C^{30}H^{47}NaO^{13}.3H^2O$, un *sel de strontium* $(C^{30}H^{47}O^{13})^2Sr.6H^2O$, un *sel de baryum* qui, dissous dans l'eau, possède un fort pouvoir rotatoire : $(\alpha)_D = -46°,4$ à 20°.

L'ac. ouabaïque peut prendre naissance directement par l'action de l'eau sur l'ouabaïne en chauffant celle-ci en solution aqueuse en tube scellé à 180°; si les solutions sont concentrées, l'ac. ouabaïque produit une auto-hydrolyse avec dépôt de résine et mise en liberté de rhamnose.

L'ac. ouabaïque, maintenu à l'ébullition pendant longtemps avec H^2O qu'on évapore à sec plusieurs fois ne régénère pas d'ouabaïne.

G. ANDRÉ.

Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates ; Léo VIGNON (*C. R.*, t. **126**, p. 1522 ; 23.5.98). Le dosage de PO^4H^3 solubilisé dans les superphosphates et engrais chimiques comprend 3 cas : 1° dosage de PO^4H^3 soluble dans l'eau ; 2° dosage de PO^4H^3 soluble dans l'eau et de PO^4H^3 soluble dans le citrate d'ammoniaque *réunis ;* 3° dosage *séparé* de PO^4H^3 soluble dans l'eau et de PO^4H^3 soluble dans le citrate. L'auteur montre que, par le dosage direct, on est exposé à trouver pour PO^4H^3 soluble dans le citrate, des nombres trop faibles quand celui ci est en petite quantité ; aussi propose-t-il, pour doser *séparément* dans un superphosphate ou un engrais, PO^4H^3 soluble dans l'eau et PO^4H^3 soluble dans le citrate, de doser directement PO^4H^3 soluble dans l'eau, *ensemble* PO^4H^3 soluble dans l'eau et dans le citrate et, *par différence*, PO^4H^3 soluble dans le citrate.

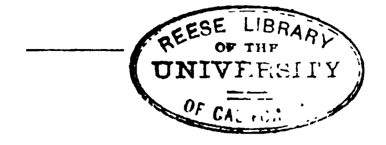
G. ANDRÉ.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

GUSTAVE ROUSSEAU



Gustave Rousseau, que la Faculté des sciences a perdu au mois d'avril 1897, était un homme de valeur, sincèrement attaché à ses devoirs, très actif et s'occupant de ses travaux de laboratoire avec passion. Les nombreux élèves qu'il dirigeait à la Sorbonne s'étaient tous trouvés satisfaits des conseils qu'il leur donnait avec empressement et d'une manière désintéressée. Ceux qu'il avait associés d'une façon plus étroite à ses propres travaux, en tiraient un réel avantage pour leur avancement scientifique. Ses collègues et les chimistes du laboratoire n'ont pas oublié les conversations longues et intéressantes auxquelles il savait donner une saveur de franchise et de loyauté, grâce à son amour de la vérité. Les vastes lectures qui avaient embrassé tout le savoir humain pour ainsi dire, et qui continuées jusqu'à la dernière heure de sa vie, le tenaient au courant de la littérature, des sciences et de la politique. Il avait suivi le développement si rapide de toutes les connaissances et dans des entretiens presque quotidiens avec ses amis, nous ambitionnions tous de l'être, il communiquait ses idées et ses réflexions en leur imprimant un caractère relevé et une tournure originale qui sont restés gravés dans la mémoire de tous ceux qui ont eu la bonne fortune de vivre avec lui.

Rousseau, qui avait fait d'excellentes études classiques et remporté d'éclatants succès au lycée Saint-Louis, avait d'abord voulu suivre les cours de l'Ecole de droit, mais, se sentant attiré vers

les sciences, il s'était décidé ensuite à prendre sa licence. Présenté plus tard au laboratoire de la Sorbonne par son ami Robinet, il ne le quitta plus, prépara son doctorat, puis fut nommé sous-directeur.

L'occasion de professer dans une chaire lui a manqué; il eût cependant rendu des services, car il savait répandre à pleines mains ses connaissances et son érudition et attirer à la science les jeunes savants en la leur faisant aimer comme il l'aimait lui-même.

Rousseau a tracé un sillon, malgré bien des obstacles et son œuvre subsistera; il a fait des recherches, il a eu des collaborateurs reconnaissants. L'enseignement du laboratoire s'est ressenti d'une manière réelle et heureuse de son influence vivifiante. Les candidats à la licence et à l'agrégation, ainsi que les professeurs des lycées des départements qui venaient travailler les jeudis avec lui, n'ont pas oublié ses leçons et tous ont eu à se louer de sa science profonde et de son dévouement à toute épreuve.

Sous-directeur jusqu'à sa fin prématurée, Rousseau s'est acquitté de ses devoirs professionnels, malgré la maladie qu'il combattait avec une rare énergie. La mort est venue le surprendre au milieu de ses travaux, entouré de ses élèves, de ses collègues et de ses amis.

Le temps qu'il ne consacrait pas à l'étude, il le vouait à la vie de famille. Ayant perdu dans ces dernières années et son père et son seul frère, il s'était attaché davantage encore à un intérieur qu'embellissaient sa mère et sa sœur, deux femmes d'un rare mérite et que sa mort a laissées sans consolation.

Poursuivant pendant des années des idées fructueuses pour la chimie, Rousseau a obtenu des résultats, consignés pour la plupart dans les comptes rendus des séances de l'Académie des sciences qui lui avait décerné une portion du prix Jecker en 1885.

Aux funérailles de G. Rousseau, M. Troost a prononcé sur sa tombe des paroles émues et a donné une expression éloquente aux sentiments légitimes et sincères de regret ressentis par tous les amis du défunt, qui avaient tenu à accompagner sa dépouille mortelle à sa dernière demeure.

Il a été vice-secrétaire de la Société chimique en 1893.

Comme collaborateur à l'*Encyclopédie chimique* de Frémy, il a publié plusieurs volumes très remarquables sur des sujets de chimie minérale : en 1885, *Propriétés générales des métaux et des sels; Principes de classification; le Cuivre et ses composés;* en 1887, *le Potassium;* et enfin, en 1888, *le Sodium.*

Nous donnerons plus loin la liste complète de ses mémoires.

Signalons-en seulement quelques-uns, ne pouvant, à cause de leur nombre, les analyser tous.

Son premier travail a porté sur le β-naphtol qui, soumis à la réaction de Reimer et Tiemann, produit une *seule* aldéhyde, et principalement le glycol aromatique $C^{22}H^{14}O^2$. L'oxydation d'une portion de naphtol correspond à une hydrogénation partielle de l'aldéhyde, dont deux molécules s'unissent avec perte de H^2O pour donner naissance au glycol. Celui-ci se transforme facilement en éther $C^{22}H^{12}O$. Cette propriété le rapproche des pinacones. Il s'en distingue par d'autres caractères qui lui donnent une individualité propre et en font le type d'une nouvelle famille de glycols tertiaires. G. Rousseau a étudié avec soin les éthers de ce glycol et leurs principales réactions. Ce travail étendu et consciencieux est devenu sa thèse de doctorat à la Faculté des Sciences de Paris.

Dans le cours de ses premières recherches, il avait été frappé de l'importance et de la variété des résultats obtenus dans l'étude des composés du carbone. En particulier, les travaux de M. Berthelot sur les produits de condensation pyrogénés des hydrocarbures avaient fait sur lui une impression profonde et il pensa que les notions de valence et de fonction introduites dans la chimie des composés purement minéraux, pouvaient servir de fil conducteur dans le dédale des réactions effectuées à haute température. Le parallélisme qui existait pour lui entre ces ordres de faits le hantait pour ainsi dire, et cette préoccupation constante perce à chaque instant dans la rédaction de ses mémoires.

Une circonstance fortuite l'amena à s'occuper des manganites. Plusieurs chimistes avaient déjà remarqué la formation à température peu élevée de polymanganites du type $5MnO^2RO$. G. Rousseau supposa que le groupement $5MnO^2$ devait se dissocier sous l'action de la chaleur et donner des groupes de moins en moins compliqués. Les états successifs de condensation devaient se manifester par les variations de capacité de saturation de l'acide manganeux MnO^2.

Il se heurta constamment à la difficulté d'obtenir des températures définies, fixes et suffisamment élevées, ainsi qu'à celle de la séparation des différents corps obtenus. L'imperfection des appareils employés et l'insuffisance des ressources dont il disposait ne lui permirent point d'atteindre dans ses expériences le degré de précision qu'il aurait voulu leur donner, mais il s'efforça d'y suppléer autant qu'il fut en son pouvoir par son habileté d'analyste consommé et une persévérance que ne pouvait rebuter aucun échec.

Ses recherches portèrent d'abord sur les manganites alcalino-terreux. Le procédé général de préparation qu'il employa pour obtenir ces corps est analogue à celui dont Weldon se servit pour la voie humide et consiste à faire réagir à haute température le chlorure manganeux sur la base dissoute dans le chlorure correspondant comme fondant, en présence de l'oxygène de l'air.

Les composés calciques réalisèrent d'abord ses prévisions; il constata en effet, à des températures croissantes, la formation des corps : $3MnO^2.CaO$, $2MnO^2.CaO$ et $MnO^2.2CaO$.

Ces résultats l'amenèrent à envisager le bioxyde de manganèse comme un acide tétrabasique faible susceptible de condensations moléculaires comparables à celle des acides molybdique et tungstique.

La baryte et la strontiane se comportèrent différemment et le conduisirent à formuler sa théorie des cycles qu'il espérait généraliser. Pour la baryte il constata : jusqu'à 1000° formation de $MnO^2.BaO$; vers 1000°, $2MnO^2.BaO$; au-dessus de 1000°, $MnO^2.2BaO$. Pour la strontiane, jusqu'à 1000°, formation de $MnO^2.SrO$; vers 1000°, $2MnO^2SrO$; au-dessus de 1000°, $MnO^2.SrO$.

Dans ces deux cas, l'acide manganeux montre jusqu'à environ 1000° une tendance à la condensation qui passe par un maximum pour décroître ensuite en faisant réapparaître dans l'ordre inverse la série des mêmes composés.

G. Rousseau donna le nom de *cycle* à de tels groupes de réactions.

Le parallélisme qu'il pensait exister entre les réactions des corps organiques et celles des corps purement minéraux lui fit regarder l'acide manganeux comme acide à fonction mixte. Il avait été frappé de l'absence dans la série de la chaux du type $MnO^2.RO$ dont il avait constaté l'existence dans les séries de la baryte et de la strontiane. Cette anomalie le conduisit à admettre pour l'acide manganeux deux basicités *alcooliques* analogues à celles que présentent les acides organiques tels que l'acide lactique et l'acide salicylique, dont la basicité maxima ne se manifeste que dans des conditions déterminées de dilution et d'alcalinité. Il trouva des conditions de stabilité analogues dans la série des manganites.

Dans le cours de ce travail pénible et ardu G. Rousseau étudia le mécanisme de décomposition des manganates et des permanganates alcalins. Il réussit à préparer, grâce à la dissociation de ces composés, plusieurs séries de manganites hydratés qui vinrent par leur existence donner un nouvel appui à la théorie *des cycles*. En continuant ces recherches dans le même ordre d'idées il étudia

successivement la capacité de saturation de divers oxydes métalliques à des températures croissantes et réussit à obtenir des ferrites, des cobaltites et des platinites.

Revenant ensuite au carbone, il appliqua ses idées théoriques à la reproduction artificielle du diamant déjà réalisée par M. Moissan. Il constata l'existence entre, 2000° et 3000° et à la pression ordinaire, du cycle-graphite, diamant-graphite, en décomposant au four électrique l'acétylène provenant de l'action de l'eau sur le carbure de calcium. Il reproduisit ainsi le diamant.

Ici encore il fut arrêté par des difficultés matérielles qui ne lui permirent que d'ébaucher un travail qu'il comptait reprendre et compléter. Il n'en eut pas le temps, la mort l'arrêta.

Pendant le cours de ces longues et difficiles recherches il avait encore, avec l'aide de collaborateurs actifs et dévoués, abordé l'étude d'un grand nombre de sujets divers et notamment celle des azotates basiques et des oxychlorures de plusieurs métaux, des chloro et des bromo-borates, etc. Enfin, il préparait un important travail sur la production des sels basiques par voie humide en tubes scellés, lorsque la mort vint le surprendre en plein travail.

Qu'il nous soit permis d'espérer que l'œuvre à peine ébauchée par G. Rousseau dans le cours d'une carrière si courte et si bien remplie soit reprise par un successeur digne de celui qui en a jeté les premiers fondements :

..... Pendent opera interrupta minæque
Murorum ingentes.

———

LISTE DES TRAVAUX ET PUBLICATIONS

De GUSTAVE ROUSSEAU.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.

1882. Sur un alcool diatomique dérivé du β-naphtol, t. **94**, p. 133.
Action du chloroforme sur le β-naphtol, t. **95**, p. 39.
Sur les éthers du glycol, $C^{22} H^{14} O^{2}$, t. **95**, p. 232.

1884. Sur un nouveau mode de préparation du permanganate de baryte, t. **98**, p. 229 (en collab. avec M. Bruneau).
Sur la production d'un manganite du baryte cristallisé, t. **99**, p. 139 (en collab. avec M. Saglier).

1885. Sur une méthode de production de manganites acalino-terreux t. **101**, p. 167.

1886. Nouvelles recherches sur les manganites alcalino-terreux, t. **102**, p. 425.
Sur la formation et la dissociation des manganates de baryte et de strontiane, t. **102** p. 616.
Sur les manganites de soude, t. **103**, p. 26.

1887. Sur une méthode générale de formation des manganites à partir des permanganates, t. **104**, p. 1786.
Sur les manganites de potasse, t. **104**, p. 796.

1888. Sur la production par la voie sèche, d'hydrates ferriques cristallisés t. **106**, p. 1530 (en collab. avec M. Bernheim).
Sur la décomposition du ferrate de baryte aux températures élevées, t. **106**, p. 1726. (en collab. avec M. Bernheim).
Sur quelques hydrates de ferrite de potasse cristallisés par voie sèche, t. **107**, p. 240 (en collab. avec M. Bernheim).

1889. Sur les cobaltites de baryte et sur l'existence d'un bioxyde de cobalt à fonction acide, t. **109**, p. 64.
Sur la formation aux températures élevées de platinates alcalins et alcalino-terreux cristallisés, t. **109**, p. 144.

1890. Sur l'existence d'un hydrate d'oxychlorure ferrique cristallisé, et sur sa transformation en une variété dimorphe de la gœthite, t. **110**, p. 1032.
Sur un nouveau mode de transformation des oxychlorures métalliques cristallisés. Recherches sur les oxychlorures de cuivre, t. **110**, p. 1261.
Sur une nouvelle méthode de préparation de l'azotate basique de cuivre et des sous-azotates métalliques cristallisés **t. 111, p. 38**

1891. Sur les manganites de soude hydratés, t. **112**, p. 525.
Action de l'eau sur les sels basiques de cuivre, t. **113**, p. 191 (en collab. avec M. Tite).
Sur de nouveaux oxychlorures ferriques cristallisés, t. **113**, p. 542.
Sur la formation d'hydrates salins aux températures élevées, t. **113**, p. 643.

1892. Sur les manganites de potasse hydratés, t. **115**, p. 72.
Sur un azoto-silicate d'argent et sur l'existence d'un acide azoto-silicique t. **114**, p. 294 (en collab. avec M. Tite).
Sur quelques azotates basiques, t. **114**, p. 1184 (en collab. avec M. Tite).
Sur un hydrosilicate de cadmium, t. **114**, p. 1262 (en collab. avec M. Tite).
Sur la décomposition des azotates basiques par l'eau, t. **115**, p. 174 (en collab. avec M. Tite).

1893. Action de la vapeur de l'eau sur le perchlorure de fer, t. **115**, p. 188.
Sur la basicité et les fonctions de l'acide manganeux, t. **116** p. 1060.
Sur le chloroborate de fer et sur une méthode de préparation des chloroborates isomorphes avec la boracite, t. **116**, p. 1195 (en collab. avec M. Allaire).
Sur les boracites bromées. Bromoborates de fer et de zinc, t. **116** p. 1445 (en collab. avec M. Allaire).
Sur les condensations cycliques du carbone, t. **117**, p. 164.

1894. Nouvelles recherches sur les boracites chlorées, t. **118**, p. 1255 (en collab. avec M. Allaire).
Nouvelles recherches sur les boracites bromées, t. **119**, p. 71 (en collab. avec M. Allaire).

Ph. de CLERMONT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 207. — Action du chlorure de soufre sur le dérivé cuprique de la benzoylacétone; par M. V. VAILLANT.

Dans une communication antérieure (*C. R.*, t. **129**, p. 647), j'ai indiqué d'une façon très sommaire les résultats de l'action du chlorure de soufre S^2Cl^2 sur le dérivé cuprique de la benzoylacétone (butyldione, 1^1, 1^3, phène) C^6H^5-CO-CH^2-CO-CH^3. J'ai montré qu'il se formait dans cette réaction un composé disulfuré, la dithiobenzoylacétone. J'ai obtenu depuis ce composé en quantité notable et j'ai étudié quelques-unes de ses propriétés, que je décris aujourd'hui.

On prépare d'abord le benzoylacétonate de cuivre par la méthode indiquée par L. Claisen (1), que je rappelle brièvement.

On introduit dans un ballon de 1 litre 300 cc. d'éther absolu, puis un mélange de 88 gr. d'éther acétique bien pur avec 48 gr. d'acétophénone, C^6H^5-CO-CH^3 (éthyl-one-phène).

On ajoute alors en une fois 10 gr. de sodium, en fils ou en minces lamelles, que l'on prépare au moment de l'usage.

La masse s'échauffe; la réaction commence au bout de 5 à 10 minutes et amène l'éther à la température de l'ébullition. On adapte alors le ballon à un réfrigérant à reflux.

Le sodium se dissout progressivement et le mélange ne tarde pas à se prendre en masse. La réaction se ralentit à ce moment; on chauffe alors à la température du bain-marie jusqu'à dissolution complète du sodium. La durée totale de l'opération est d'environ deux heures.

On obtient ainsi le sel de sodium de la benzoylacétone, comme l'exprime l'équation :

$$CH^3\text{-}CO^2C^2H^5 + CH^3\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + Na = CH^3\text{-}CH^2OH + CH^3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}CO\text{-}C^6H^5.$$

(1) L. CLAISEN, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **291**, p. 51.

Il serait peu avantageux de traiter directement ce dérivé sodé par le chlorure de soufre, car, dans la réaction précédente, il se forme divers composés accessoires. Il est préférable de transformer le sel de sodium en dérivé cuprique.

On verse dans le ballon 1/2 litre d'eau glacée, le sel de sodium se dissout et l'on décante pour séparer la couche brune surnageante qui est formée d'éther tenant en solution des matières résineuses.

La solution aqueuse est ensuite étendue à environ 2 litres et filtrée, pour éliminer quelques produits résineux qui se précipitent.

On lave avec un peu d'eau la couche éthérée préalablement décantée et on ajoute cette eau de lavage à la solution précédente; on recueille ainsi une petite quantité de sel de sodium qui était restée dissoute dans l'éther.

On ajoute ensuite un léger excès d'une solution étendue d'acétate neutre de cuivre. On obtient immédiatement un volumineux précipité vert pâle. Ce dérivé cuprique de la benzoylacétone est essoré à la trompe, puis séché à l'étuve à 100°.

On obtient en moyenne 40 à 50 gr. de sel cuprique par opération.

Le sel de cuivre de la benzoylacétone est très soluble dans le chloroforme. Pour faire réagir le chlorure de soufre, nous avons employé ce dissolvant, comme nous l'avions déjà fait pour obtenir la dithioacétylacétone.

On dissout 50 gr. environ du dérivé cuprique dans 1/2 litre de chloroforme et l'on y verse le chlorure de soufre S^2Cl^2, étendu d'environ 20 fois son poids de chloroforme.

On fait l'opération dans un flacon de 1 litre, surmonté d'un entonnoir à brome et refroidi extérieurement par un bon courant d'eau.

On introduit le chlorure en mince filet et en agitant de temps en temps. Il se forme immédiatement un abondant dépôt de chlorure cuivrique. On filtre avant la précipitation totale et on continue à verser le chlorure jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité.

On est d'ailleurs facilement averti du terme de l'opération par le virage très net de la liqueur qui, de vert très foncé, devient jaune clair quand tout le cuivre est précipité.

Il y a avantage à arrêter l'addition de chlorure de soufre dès que la liqueur a viré au jaune. En présence d'un excès de chlorure, la solution prend une teinte rouge foncé, il se forme des matières résineuses et le rendement diminue notablement.

On trouve en général qu'il faut employer à peu près la quantité de chlorure de soufre théoriquement nécessaire pour précipiter tout le cuivre.

La solution chloroformique est évaporée au bain-marie, puis,

quand le volume est réduit à environ 150 cc., on verse le liquide dans un petit cristallisoir et on l'abandonne à la température ordinaire. Au bout de 12 heures environ, il s'est formé un lacis de cristaux au sein de matières résineuses brun acajou.

On reprend par l'alcool bouillant; par refroidissement le corps précédent cristallise, tandis que les résines, plus solubles, restent en solution. On purifie par une deuxième cristallisation.

Le rendement est satisfaisant; on obtient facilement 25 à 30 gr. du dérivé sulfuré pour 50 gr. du sel de cuivre, c'est-à-dire pour 48 gr. d'acétophénone employée primitivement.

Le composé a donné à l'analyse les résultats suivants : matière employée, $0^{gr},229$; poids de SO^4Ba, $0^{gr},270$ — soit en centièmes : S, 16.16.

Le chiffre théorique correspondant à la formule $C^{20}H^{18}S^2O^4$ est 16.58 0/0.

Le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique, en employant comme dissolvant le benzène, a été trouvé égal à 361. Le chiffre théorique est 386.

Ces résultats montrent que ce composé est une dithiobenzoylacétone.

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\qquad >Cu \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \end{array} + S^2Cl^2 = \begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\qquad >S^2 \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \end{array} + CuCl^2.$$

La dithiobenzoylacétone est un corps de couleur jaune pâle, doué d'une faible odeur aromatique, polarisant vivement et cristallisant dans le système orthorhombique. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool à froid, beaucoup plus soluble à chaud. Elle se dissout bien dans l'éther, le benzène et surtout le chloroforme. Son point fusion est de 117-118°.

Ce composé donne une coloration rouge violacé avec le perchlorure de fer; il manifeste des propriétés acides; en solution alcoolique, il rougit la teinture de tournesol.

Dérivé sodé. — On peut l'obtenir en dissolvant la dithiobenzoylacétone dans l'éther anhydre et en y projetant le sodium en lamelles très minces. Il se dégage de l'hydrogène. En opérant ainsi, l'attaque est très incomplète, le métal se trouve rapidement protégé par une croûte adhérente et insoluble de dithiobenzoylacétonate de sodium.

Il est préférable de préparer ce dérivé en traitant la solution éthérée de dithiobenzoylacétone par l'alcoolate de sodium dilué dans

l'éther absolu. On a ainsi un volumineux précipité jaune, cristallin si les liqueurs sont assez étendues.

Ce dérivé sodé a donné à l'analyse : poids de la matière, 0gr,727; poids du SO^4Na^2, 0gr,248 — soit en centièmes : Na, 11.05.

Le chiffre théorique correspondant à la formule $C^{20}H^{16}S^2O^4Na^2$ est 10.70 0/0.

Le sel de sodium de la dithiobenzoylacétone est un corps jaune clair, très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Il ne se dissout pas dans l'éther.

Dérivé cuprique. — On l'obtient facilement en versant une solution éthérée de dithiobenzoylacétone dans une solution aqueuse d'acétate de cuivre additionné d'alcool. On agite vivement et il se produit un précipité amorphe vert foncé.

Ce composé, analysé après dessiccation rapide dans le vide, a donné les résultats suivants : poids de la matière, 1gr,050; poids du Cu^2S, 0gr,179 — soit en centièmes : Cu, 13.60.

Le chiffre théorique calculé pour la formule $C^{20}H^{16}S^2O^4Cu$ est 14.09 0/0.

Ce corps est insoluble dans l'eau; il se dissout assez bien dans l'éther et surtout dans le chloroforme, en donnant une solution vert foncé.

Abandonné à la température ordinaire, il brunit rapidement et se décompose.

Dérivé ferrique. — Ce composé se prépare par double décomposition en partant du dérivé sodé. C'est une poudre amorphe rouge brique, insolube dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, se dissolvant mieux dans le chloroforme.

L'analyse a fourni les résultats suivants : poids de la matière, 1gr,226; poids du Fe^2O^3, 0gr,146 — soit en centièmes : Fe, 8.32.

Le chiffre théorique correspondant à la formule $(C^{20}H^{16}S^2O^4)^3Fe^2$ est 8.86 0/0.

Action du gaz ammoniac sur la dithiobenzoylacétone. — Un courant de gaz ammoniac sec, passant dans une solution de dithiobenzoylacétone dans l'éther anhydre, donne immédiatement un volumineux précipité jaune serin.

Ce corps peut s'obtenir cristallisé en traitant la dithiobenzoylacétone, dissoute dans l'éther absolu, par l'ammoniaque alcoolique en solution saturée.

Ce composé, essoré et séché rapidement, puis analysé à l'aide d'une liqueur titrée d'acide sulfurique, a donné les résultats suivants : poids de la matière, 0gr,435; AzH^3 trouvé, 0gr,032 — soit en centièmes : AzH^3, 7.35.

Le chiffre théorique correspondant à la formule $C^{20}H^{18}S^{2}O^{4}.2AzH^{3}$ est 8.09 0/0.

Ce corps est très soluble dans l'eau, il se disssout assez bien dans l'alcool. Il se décompose rapidement à l'air libre, en régénérant la dithiobenzoylacétone avec dégagement de gaz ammoniac. Les acides étendus déterminent immédiatement cette décomposition.

(Travail fait au laboratoire de M. Buisine, à la Faculté des sciences de Lille.)

N° 208. — Sur les cétones à odeur de violette et les combinaisons de la série du citral qui s'y rattachent (*suite*); par **M. F. TIEMANN.**

Vérification de la formule de l'ionone basée sur le dédoublement de l'ionène.

J'ai montré, dans les remarques qui ont servi d'introduction à ce mémoire, que le dédoublement, de l'ionène conduit à attribuer à l'ionone la formule :

```
            (CH³)²
              ||
              C
           /     \
       H²C         CH.CH=CH.CO.CH³
        |           |
       HC          CH.CH³
          \\     /
             CH
```

et qu'on est amené également très simplement à cette formule lorsqu'on admet pour le citral la formule

$$(CH^3)^2.CH.CH^2.CH{=}CH.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CHO,$$

et par conséquent pour la pseudo-ionone la formule

$$(CH^3)^2.CH.CH^2.CH{=}CH.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CH{=}CH.CO.CH^3.$$

Il suffit pour cela de concevoir que la pseudo-ionone se transforme, par suite d'une hydratation partielle, en la combinaison

$$(CH^3)^2.C\boxed{H}.CH^2.CH{=}CH.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH\boxed{(OH)}CH{=}CH.CO.CH^3,$$

et que cette dernière perd de l'eau en donnant naissance à l'ionone.

Or nous avons montré, M. Fr. W. Semmler et moi, que le citral ne possède pas la formule ci-dessus, mais bien la suivante (*Ber.*, t. **28**, p. **2132**) :

$$(CH^3)^2.C{=}CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CHO,$$

il en résulte immédiatement que la pseudo-ionone possède non pas la formule indiquée ci-dessus, mais bien la suivante :

$$(CH^3)^2.C{=}CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CH{=}CH.CO.CH^3.$$

Or MM. Barbier et Bouveault (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. **1007**) ont appliqué à la nouvelle formule de la pseudo-ionone l'hypothèse émise par M. P. Krüger et moi, à propos de la transformation de la pseudo-ionone en ionone, à savoir qu'il se formait à la suite d'une hydratation partielle un produit intermédiaire, lequel donnait ensuite de l'ionone par perte d'eau. Ces savants ont conclu en se basant sur cette hypothèse que la pseudo-ionone était transformée par les acides d'abord en un produit intermédiaire de la formule

$$(CH^3)^2.C\boxed{(OH)}.CH^2.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}C\boxed{H}.CH{=}CH.CO.CH^3,$$

celui-ci devant, en perdant de l'eau, donner naissance à une ionone de constitution

$$\begin{array}{ccc} & (CH^3)^2 & \\ & \| & \\ & C & \\ H^2C & & C.CH{=}CH.CO.CH^3 \\ | & & \| \\ H^2C & & C.CH^3 \\ & CH^2 & \end{array}$$

Le carbure ionène qui en dériverait par une nouvelle perte d'eau aurait par conséquent la formule

$$\begin{array}{ccccc} CH^3 & & CH^3 & & \\ & C & & CH & \\ H^2C & & \| & & CH \\ | & & \| & & | \\ H^2C & & & & C.CH^3 \\ & CH^2 & & CH & \end{array}$$

Cette conclusion est inexacte ainsi que le montrent immédiatement les propriétés chimiques et le dédoublement de l'ionène.

Si l'ionène était constitué suivant la formule admise par MM. Barbier et Bouveault, il représenterait un dérivé d'un tétrahydronaphtalène et renfermerait un noyau benzénique tout formé. D'après tout ce qu'on sait actuellement, une pareille combinaison devrait être très stable vis-à-vis des oxydants et des autres agents chimiques. Or c'est justement le contraire qui se présente : l'ionène présente d'une façon absolument tranchée les propriétés chimiques des terpènes cycliques et, comme ceux-ci, il est attaqué extrêmement facilement par les agents chimiques comme le brome ou par les oxydants. Ce fait ne peut s'expliquer que si les trois doubles liaisons qui se trouvent dans l'ionène, sont réparties sur les deux anneaux du carbure.

Or on peut, en se basant sur la formule de la pseudo-ionone qui a été fréquemment discutée et qui est maintenant définitivement établie, arriver sans difficulté aucune à une formule pour l'ionone et par conséquent pour l'ionène, qui réponde aux desiderata indiqués ci-dessus. Nous avons montré, M. R. Schmidt et moi (*Ber.*, t. **28**, p. 2137), qu'on peut obtenir de l'hydrate de terpine à partir du linalool et du géraniol ; cette réaction indique de quelle façon l'hydratation des dérivés terpényliques aliphatiques s'effectue sous l'influence des acides. Elle permet de voir, en particulier, que dans ce processus, les groupements hydroxylés des molécules d'eau se fixent sur les atomes de carbone des dérivés terpényliques aliphatiques qui portent un ou deux groupes méthyle.

Si l'on applique à la pseudo-ionone les observations que l'on a faites lors de l'hydrolyse du géraniol, on verra bientôt que la première se transforme d'abord sous l'influence des acides en un produit de la formule

$$(CH^3)^2.C\boxed{(OH)}.CH^2.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH).CH\boxed{H}.CH{=}CH.CO.CH^3.$$

Je ne considère pas comme possible la fixation d'eau sur le radical de la pseudo-ionone $CH{=}CH.CO.CH^3$, parce que ce résidu se retrouve sans altération dans l'ionone provenant de la pseudo-ionone.

Il résulte du groupement des atomes dans l'ionène, que la fermeture de l'anneau de la pseudo-ionone hydrolysée, ne peut

s'effectuer que de la façon indiquée par les traits ; mais le produit intermédiaire qui se forme ainsi,

$(CH^3)^2$
C
H^2C $CH.CH{=}CH.CO.CH^3$
H^2C $C(HO).CH^3$
CH^2

peut perdre de l'eau de deux façons. Comme les propriétés de l'ionène excluent absolument le départ d'eau dans le sens de la formule proposée par MM. Barbier et Bouveault, il faut admettre en première ligne pour l'ionone la constitution suivante :

$(CH^3)^2$
C
H^2C $CH.CH{=}CH.CO.CH^3$
H^2C $C.CH^3$
CH

L'ionène aurait par conséquent la formule

$(CH^3)^2$
C CH
H^2C CH CH
C
H^2C $C.CH^3$
CH CH

J'ai exposé dans les remarques qui précèdent ce mémoire, que l'irène se comporte à l'oxydation comme un dérivé d'un dihydronaphtalène symétrique

CH^2
CH
CH
CH^2

et l'ionène comme un dérivé d'un dihydronaphtalène dissymétrique

CH^2
CH^2
CH
CH

Ces observations ne peuvent toutefois pas être considérées comme des objections valables aux formules de l'ionone et de l'ionène qui viennent d'être établies, car il est évident qu'un ionène de la formule ci-dessus se transformera avec la plus grande facilité, sous l'influence des agents d'oxydation, en la combinaison

$(CH^3)^2$
C CH
H^2C CH CH
C(OH)
H^2C $C.CH^3$
CHOH CH

celle-ci fournira un dérivé du déhydro-ionène par perte d'une molécule d'eau

$(CH^3)^2$
C CH
H^2C C CH
C
H^2C $C.CH^3$
CHOH CH

et le déhydro-ionène lui-même par perte de 2 molécules d'eau :

$(CH^3)^2$
C CH
H^2C C CH
C
HC $C.CH^3$
CH CH

Le dédoublement graduel de l'ionone a fourni des résultats qui concordent absolument avec cette formule de l'ionone, de telle sorte que cette formule paraît à l'heure actuelle représenter mieux que toute autre les transformations chimiques de l'ionone que l'on connaît.

Oxydation de l'ionone par le permanganate de potassium.

Cette oxydation s'effectue nettement dans les conditions suivantes :

On fait une émulsion de 50 gr. d'ionone dans 2 litres d'eau glacée et l'on ajoute peu à peu 100 gr. de permanganate de potassium en remuant avec un agitateur mécanique. Après que le permanganate

a été réduit, on soumet le produit de l'oxydation à un violent courant de vapeur, de façon à entrainer autant que possible l'ionone qui n'a pas été attaquée. On filtre le bioxyde de manganèse, et l'on agite la liqueur filtrée avec de l'éther de façon à éliminer les produits neutres de l'oxydation. On acidule ensuite et on extrait par l'éther les acides organiques qui se sont formés. L'éther abandonne par évaporation un liquide visqueux (environ 30 gr.) qui se prend peu à peu en une masse cristalline. On traite celle-ci, sans en avoir préalablement retiré les cristaux, par une solution de bicarbonate de sodium à la température ordinaire, et on agite la solution ainsi obtenue avec de l'éther, après l'avoir filtrée, de façon à éliminer les acides organiques faibles, et les lactones qui prennent naissance généralement dans les oxydations.

Oxy-ionolactone, $C^{10}H^{16}O^3$ =

CH³ CH³
C
H²C CH
CO
|
O
H²C C<OH CH³
CH

L'éther abandonne en effet par évaporation une masse cristalline baignée d'un liquide, et qui présente les propriétés d'une lactone. On fait cristalliser celle-ci plusieurs fois dans de l'eau bouillante après addition de noir animal, et on l'obtient finalement sous la forme de petits cristaux durs, fusibles à 130°, qui sont facilement solubles dans l'alcool, le chloroforme et le benzène, mais peu solubles dans l'eau. La soude dissout peu à peu cette combinaison qui se reprécipite par addition d'acide. Cette lactone ne se forme jamais qu'en petite quantité, 10 0/0 au plus du poids de l'ionone employée; elle est extrêmement instable et se colore rapidement en jaune au contact de l'air. Selon toute apparence, cette altération provient de ce que la substance perd de l'eau et se transforme probablement en une lactone non saturée :

CH³ CH³
C
H²C C
CO
|
O
H²C C.CH³
CH

J'ai observé ce phénomène plusieurs fois dans le cas d'oxylactones qui renferment le groupement $\begin{array}{l}\text{C(OH).CH}\\ \mid\\ \text{CH}^3\end{array}$. C'est pour cette raison qu'on n'a pas encore réussi à obtenir la substance dans un état de pureté suffisant. L'analyse élémentaire du produit a fourni les chiffres suivants, calculé pour $C^{10}H^{16}O^3$: C, 65.22; H, 8.59 — trouvé : C, 65.82 et 66.22; H, 8.11 et 8.08.

Ces chiffres montrent nettement que la matière analysée renfermait une certaine quantité de la lactone non saturée; en effet, elle décolorait sensiblement les solutions de brome. Malgré cela, les nombres précédents prouvent d'une façon indubitable que la substance que nous avons désignée sous le nom d'oxy-ionolactone a pris naissance grâce à la rupture du groupe$=CH.CO.CH^3$ qui se trouve dans la chaîne latérale de l'ionone, et à la fixation de deux oxhydryles sur la double liaison de l'anneau de l'ionone; l'un des deux oxhydriles tout au moins doit se trouver en position γ ou δ par rapport au carboxyle qui s'est formé par oxydation de la chaîne latérale de l'ionone. La formule ci-dessus de l'oxy-ionolactone est également confirmée par le fait suivant : lorsqu'on fait agir l'acide bromhydrique sur cette dernière, on obtient une bromolactone saturée de formule $C^{10}H^{15}BrO^2$, et celle-ci se transforme, lorsqu'on la chauffe avec un alcali, en un acide dioxydihydrocyclogéranique fusible à 177°,5, lequel possède vraisemblablement la formule

$$\begin{array}{ccc} & (CH^3)^2 & \\ & \| & \\ & C & \\ H^2C & & CH.CO^2H \\ H^2C & & C(OH)CH^3 \\ & CHOH & \end{array}$$

Cet acide est absolument différent de l'acide dioxydihydrocyclogéranique que nous avons obtenu, M. Fr. W. Semmler et moi (*Ber.*, t. **26**, p. 2726), par oxydation directe de l'acide cyclogéranique (isogéranique).

L'action du permanganate de potassium et du brome sur l'acide dioxydihydrocyclogéranique fusible à 177°,5 montre que ce dernier est saturé; il cristallise dans un excès d'eau bouillante en prismes durs, brillants, qui sont solubles dans l'éther acétique et moins solubles dans le benzène.

Combustion. — Calculé pour $C^{10}H^8O^4$: C, 59.41; H, 8.91 — trouvé : C, 59.03 et 58.88; H, 9.11 et 8.88.

Une détermination alcalimétrique a montré que cet acide était monobasique.

Je reviendrai plus tard sur la différence qui existe entre les deux acides dioxydihydrocyclogéraniques connus actuellement. La substance désignée sous le nom d'oxy-ionolactone présente un certain intérêt en tant que premier produit défini du dédoublement de l'ionone. Du reste, je ne donne aucune importance spéciale, en ce qui concerne la constitution de l'ionone, à cette combinaison dont l'analyse a fourni des résultats imparfaits. Cette constitution se déduit plus facilement de la nature des autres produits de dédoublement de l'ionone.

Acide géronique (acide diméthyl 4.4-heptanone 6-oïque 1)

$$CH^3.CO.CH^2.\underset{(CH^3)^2}{\overset{}{C}}.CH^2.CH^2.CO^2H$$

Les acides organiques résultant de l'oxydation à froid de l'ionone par le permanganate sont contenus dans la solution de bicarbonate de sodium; après avoir éliminé l'oxy-ionolactone par des lavages à l'éther, on acidule et on épuise à l'éther.

Le mélange d'acides obtenu par évaporation de l'extrait éthéré est chauffé pendant 1/2 heure à l'ébullition avec un excès d'une solution de 2 p. d'acétate de cuivre dans 15-20 p. d'eau. Il se forme ainsi un sel de cuivre insoluble sur lequel on reviendra plus tard. La solution filtrée du précipité de sel de cuivre, et qui renferme un excès d'acétate de cuivre, est épuisée plusieurs fois à l'éther. Les extraits éthérés sont lavés avec de l'acide sulfurique dilué pour éliminer de petites quantités de combinaisons cuivriques qui passent généralement en solution dans l'éther. Les extraits éthérés étant ainsi purifiés, abandonnent par évaporation un liquide incolore qui renferme de l'acide acétique. On traite ce liquide dissous dans l'eau par une solution de chlorhydrate de semicarbazide additionné d'un excès d'acétate de sodium, et l'on obtient au bout de peu de temps des cristaux répondant à la formule $C^{10}H^{19}Az^3O^3$, et qui constituent la semicarbazone d'un acide. Cette dernière est peu soluble dans les dissolvants usuels; elle fond à 164°, après cristallisation dans l'éther acétique bouillant.

Combustion. — Calculé pour $C^{10}H^{19}Az^3O^3$: C, 52.40; H, 8.30; Az, 18.34 — trouvé : C, 52.31; H, 8.61; Az, 18.58.

Le produit qui vient d'être décrit, constitue la semicarbazone d'un acide cétonique, $C^9H^{16}O^3$, de l'acide diméthyl 4-heptanone 6-oïque, auquel j'ai donné le nom d'acide géronique. L'acide géro-

nique peut être facilement régénéré à partir de sa semicarbazone; il suffit de traiter par l'acide sulfurique la solution alcoolique de cette dernière. Cet acide constitue un liquide visqueux, incolore, qui régénère immédiatement la semicarbazone fusible à 164° lorsqu'on le traite par la semicarbazide.

La constitution chimique de l'acide géronique, qui se forme en quantité notable dans le dédoublement de l'ionone, a été déterminée de la façon suivante :

Acide β-diméthyladipique dissymétrique
(acide diméthyl 3-hexanedioïque)

$$CO^2H.CH^2.\underset{\underset{(CH^3)^2}{\|}}{C}.CH^2.CH^2.CO^2H$$

Si l'on traite une solution aqueuse d'un géronate alcalin par une solution alcalane de brome, il se forme aussitôt du bromoforme ou du tétrabromure de carbone, tandis que l'acide géronique est transformé en acide diméthyladipique. On détruit par le bisulfite de sodium l'hypobromite alcalin qui peut encore rester en solution, on acidule et on extrait l'acide diméthyladipique au moyen de l'éther. Ce dernier est facilement soluble dans les dissolvants usuels; on l'obtient en cristaux indistincts par cristallisation dans le benzène et la ligroïne, mais on peut le purifier facilement par cristallisation dans une petite quantité d'eau bouillante. Les propriétés chimiques de cet acide ont beaucoup d'analogie avec celles de l'acide α-diméthylglutarique dissymétrique $CO^2H.\underset{\underset{(CH^3)^2}{|}}{C}.CH^2.CH^2.CO^2H$ (Tiemann, *Ber.*, t. **30**, p. 254) auquel il donne naissance par suite d'un dédoublement plus avancé; tous deux fournissent un sel de cuivre peu soluble lorsqu'on chauffe leur solution aqueuse avec de l'acétate de cuivre; mais ils se distinguent en ce que l'acide diméthyladipique, chauffé avec du chlorure d'acétyle, ne fournit pas d'anhydride stable susceptible d'être transformé par l'aniline en un acide anilé ou en un anile. Cette propriété permet de le considérer comme un acide adipique substitué.

Combustion. — Calculé pour $C^8H^{14}O^4$: C, 55.17; H, 8.04 — trouvé : C, 55.14; H. 8.32.

La présence du groupe $(CH^3)^2C$ dans l'acide adipique substitué précédent est démontrée par le fait qu'une oxydation plus énergique transforme ce dernier dans l'acide α-diméthylglutarique qui est bien connu et bien caractérisé. Le raisonnement très simple qui va suivre démontrera la position du groupe $(CH^3)^2C$ dans la

molécule de l'acide diméthyladipique décrit plus haut, ainsi que la constitution de l'acide géronique $C^9H^{16}O^3$ et celle de l'oxyionolactone $C^{10}H^{16}O^3$.

Il ne peut plus y avoir d'incertitudes sur l'arrangement des atomes de carbone dans le noyau de l'ionone, étant donné : 1° la formation de l'ionone à partir de la cétone aliphatique non saturée, la pseudoionone, dont la constitution est établie définitivement, et 2° le dédoublement graduel du carbure ionène obtenu à partir de l'ionone, dédoublement qui est connu jusque dans ses plus petits détails. L'arrangement des atomes de carbone dans le noyau de l'ionone sera représenté par le schéma suivant :

```
      (CH³)²
        ||
        C
   C/      \C.C
   C\      /C.CH³
        C
```

Seule, la position de la double liaison dans le noyau de l'ionone exige une démonstration plus complète. Mais la formation d'une oxylactone à partir de l'ionone donne déjà un certain aperçu sur ce point. Le mode de formation du dioxyacide correspondant à cette oxylactone est parfaitement clair. Cet acide ne peut prendre naissance que de la façon suivante : la chaîne latérale hydrocarbonée de l'ionone CH=CH.CO.CH^3 est transformée par oxydation en un groupe carboxyle, et deux groupements oxhydryles se fixent sur les deux carbones doublement liés de l'anneau de l'ionone. Le fait que le dioxyacide formé d'abord se présente sous la forme d'une oxylactone montre bien que, parmi les deux groupes oxhydryles qui se sont fixés sur l'anneau de l'ionone, l'un au moins doit se trouver en position γ ou δ par rapport au groupe carboxyle. Il résulte de là que le dioxyacide qui correspond à l'oxyionolactone ne peut avoir que l'une des deux formules :

```
          (CH³)²                              (CH³)²
            ||                                  ||
            C                                   C
    H²C/        \CH.CO²H              H²C/        \CH.CO²H
               α                 ou
 HO.HC\δ      β/CH.CH³               H²C\        /C<OH
                                                    CH³
           CH.OH                              CH.OH
             I.                                 II.
```

Le dioxyacide qui correspond à l'oxyionolactone fournit, par

un dédoublement ultérieur, l'acide géronique, acide cétonique de formule $C^9H^{16}O^3$, qui renferme le groupement $CH^3.CO$. Il est évident que ce n'est qu'un acide constitué suivant la formule II qui peut donner naissance, par une oxydation plus avancée, à un acide méthylcétonique de formule $C^9H^{16}O^3$. Les expériences suivantes permettent de prévoir avec certitude comment ce dédoublement doit s'effectuer. Le dioxyacide qui est constitué suivant la formule II se transformera d'abord en un acide méthylcétodicarbonique de la formule :

$$\begin{array}{l} CO^2H.CH^2.CH^2.C\text{———}CH.CO.CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad (CH^3)^2 \quad CO^2H \end{array}$$

Ce dernier, étant un acide β-cétonique, se décomposera lorsqu'on acidulera sa solution alcaline, en donnant de l'acide carbonique et de l'acide géronique :

$$\begin{array}{c} CH^3.CO.CH^2.C.CH^2.CH^2.CO^2H. \\ \| \\ (CH^3)^2 \end{array}$$

Un dioxyacide constitué suivant la formule I fournirait par un dédoublement analogue un acide oxygéronique :

$$\begin{array}{c} CH^3.CO.CH^2.C.CH^2.CHOH.CO^2H, \\ \| \\ (CH^3)^2 \end{array}$$

ou un acide méthylcétonique renfermant un atome de carbone en moins :

$$\begin{array}{c} CH^3.CO.CH^2.C.CH^2.CO^2H. \\ \| \\ (CH^3)^2 \end{array}$$

Or ni l'un ni l'autre ne se trouvent dans les produits de dédoublement de l'ionone.

L'acide α-diméthyladipique dissymétrique déjà décrit, qui se transforme lorsqu'on l'oxyde plus énergiquement en acide αα-diméthylglutarique :

$$\begin{array}{c} CO^2H.C.CH^2.CH^2.CO^2H, \\ \| \\ (CH^3)^2 \end{array}$$

se forme à partir de l'acide géronique par suite de la transformation du groupement $CH^3.CO$ en groupement carboxylique. Il ne

peut donc avoir que la constitution suivante :

$$CO^2H.CH^2.\underset{\underset{(CH^3)^2}{||}}{C}.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

qui a déjà été indiquée plus haut.

Cette manière de voir est absolument d'accord avec les produits obtenus en poussant plus loin la décomposition graduelle de l'ionone.

Acide α-diméthylglutarique dissymétrique
(acide diméthyl 2-pentanedioïque)

$$CO^2H.\underset{\underset{(CH^3)^2}{||}}{C}.CH^2.CH^2.CO^2H$$

L'oxyionolactone s'obtient en épuisant par l'éther la dissolution des produits d'oxydation acides de l'ionone dans du bicarbonate de sodium froid; l'acide géronique s'obtient en précipitant les acides organiques qui se trouvent encore dans la solution débarrassée de l'oxyionolactone, en chauffant la solution aqueuse de ces acides avec de l'acétate de cuivre, filtrant le précipité cuivrique qui s'est formé, et épuisant directement la liqueur filtrée par l'éther.

Le précipité cuivrique dont il vient d'être question est constitué en majeure partie par de l'α-diméthylglutarate de cuivre mélangé de petites quantités de β-diméthyladipate de cuivre. C'est ce qu'a prouvé un essai comparatif effectué avec un mélange des deux sels préparé artificiellement. L'acide β-diméthyladipique dissymétrique ne peut pas, il est vrai, être isolé directement du mélange d'acides obtenu par décomposition des sels de cuivre insolubles, car cet acide possède une solubilité très voisine de celle de l'acide α-diméthylglutarique dissymétrique. Cela a déjà été mentionné. Il n'y a par contre aucune difficulté à obtenir ce dernier à l'état pur par des cristallisations. L'acide ainsi préparé possédait exactement les mêmes propriétés que celles que j'ai observées sur l'acide α-diméthylglutarique dissymétrique préparé à partir de l'acide β-campholénique (*Ber.*, t. **30**, p. 254). Il est soluble dans les dissolvants usuels à l'exception de la ligroïne, et cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en aiguilles blanches fusibles à 85°.

Combustion. — Calculé pour $C^7H^{12}O^4$: C, 52.50; H, 7.50 — trouvé : C, 52.48; H, 7.86.

Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau.

Dosage d'argent. — Calculé pour $C^7H^{10}Ag^2O^4$: Ag, 57.75 — trouvé : Ag, 57.45.

On a transformé cet acide en anhydride au moyen du chlorure d'acétyle, et on a préparé à partir de ce dernier, par la méthode usuelle, l'acide α-diméthylglutaranilique dissymétrique $C^{13}H^{17}AzO^3$ fusible à 143°.

Acide diméthylsuccinique dissymétrique
(acide diméthyl 2-butane-dioïque)

$$CO^2H.\underset{\|\atop (CH^3)^2}{C}.CH^2.CO^2H$$

On obtient de l'acide géronique lorsqu'on épuise directement par l'éther la solution filtrée du mélange d'α-diméthylglutarate et de β-diméthyladipate de cuivre dissymétrique.

Après s'être ainsi débarrassé de l'acide géronique, la liqueur qui renferme un excès d'acétate de cuivre est acidulée fortement par l'acide sulfurique et épuisée par l'éther qui dissout un cinquième produit de dédoublement de l'ionone. Le résidu de l'extrait éthéré renferme des quantités notables d'acide acétique provenant de la décomposition de l'acétate de cuivre par l'acide sulfurique. On l'en débarrasse par une distillation dans un courant de vapeur ou par une série d'évaporations avec de l'eau. La solution se prend peu à peu en une masse cristalline qu'on essore, et qui est constituée par de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique. Ce dernier est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, assez soluble dans l'éther acétique, peu soluble dans le chloroforme et dans le benzène. Il a été purifié de la façon habituelle par des cristallisations dans l'éther acétique; il fond lorsqu'il est pur à 142°, et quelques degrés plus bas, à 140° environ, lorsqu'il contient encore des traces de matières étrangères.

Combustion. — Calculé pour $C^6H^{10}O^4$: C, 49.31; H, 6.83 — trouvé : C, 49.38; H, 7.08.

L'acide diméthylsuccinique dissymétrique a été transformé en son anhydride au moyen du chlorure d'acétyle, et cet anhydride en acide diméthylsuccinanilique $C^{12}H^{15}AzO^3$ fusible à 189°.

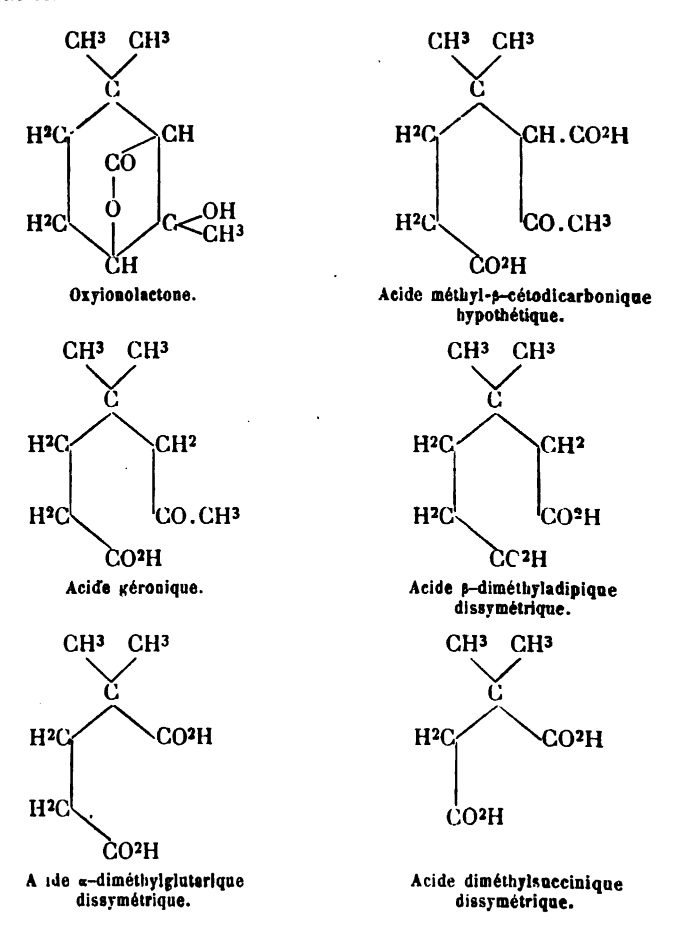
La nature des produits du dédoublement direct de l'ionone montre qu'on doit attribuer à l'ionone la constitution suivante :

```
      CH³  CH³
        \  /
         C
        / \
  H²C        CH.CH=CH.CO.CH³
   |          |
  H²C        C.CH³
      \    //
        CH
```

Cette constitution se déduit de celle du produit de l'hydratation partielle de la pseudoionone :

$$CH^3.C\boxed{(OH)}.CH^2.CH^2.CH\boxed{(H)}.C\boxed{(OH)}.CH\boxed{(H)}.CH{=}CH.CO.CH^3.$$
$$\qquad (\text{sous les deux } C : CH^3)$$

Cette hydratation étant suivie d'élimination d'eau aux places qui sont indiquées par les traits, je réunis ici les cinq produits du dédoublement direct de l'ionone que l'on a observés, en y joignant un terme intermédiaire hypothétique, un acide méthyl-β-cétonique, cela à seule fin de faciliter la compréhension de ces diverses transformations :



Oxyionolactone.

Acide méthyl-β-cétodicarbonique hypothétique.

Acide géronique.

Acide β-diméthyladipique dissymétrique.

Acide α-diméthylglutarique dissymétrique.

Acide diméthylsuccinique dissymétrique.

La formule précédente de l'ionone conduit immédiatement à attribuer au carbure ionène, qui dérive de l'ionone par perte d'eau, la constitution suivante :

```
    CH³  CH³
      \  /
       C      CH
      / \    / \\
  H²C     CH     CH
   |      |       |
   |      C       |
  H²C    // \    //C.CH³
      \ //    \ //
      CH      CH
```

tandis que l'étude des produits de dédoublement de l'ionène ferait assigner à ce carbure la formule suivante :

```
    CH³  CH³
      \  /
       C      CH
      / \    / \\
  H²C     CH     CH
   |      |       |
   |      CH      |
  HC     / \     //C.CH³
     \\ /    \ //
      CH      CH
```

Ces deux résultats ne se contredisent qu'en apparence, car cette dernière formule de l'ionène dérive du carbure hypothétique, le déhydro-ionène

```
    CH³  CH³
      \  /
       C      CH
      / \    / \\
  H²C     C      CH
   |      ||      |
   |      C       |
  HC     / \     //C.CH³
     \\ /    \ //
      CH      CH
```

auquel se rattachent tous les produits de dédoublement de l'ionène qui ont été étudiés. Mais j'ai déjà montré que ce déhydro-ionène peut prendre naissance sous l'influence des agents d'oxydation, aussi facilement, et même encore plus facilement à partir d'un carbure constitué suivant la formule I qu'à partir d'un carbure constitué suivant la formule II.

Il n'est pas inadmissible, il est vrai, qu'un carbure ayant la formule I puisse être transformé aussitôt en un carbure de la formule II, par l'acide iodhydrique que l'on emploie pour préparer l'ionène. Mais, tant qu'il n'y aura pas de motifs particuliers pour

admettre une pareille transposition, il n'y aura pas de raison d'attribuer à l'ionène une formule autre que celle qui se déduit directement de son mode de formation à partir de l'ionone.

La méthylheptènone naturelle peut être préparée synthétiquement par deux méthodes. Cela résulte des travaux de MM. Barbier et Bouveault et de M. A. Verley qui ont été exposés en détail dans ce mémoire; MM. Barbier et Bouveault ont effectué les premiers la préparation artificielle de l'acide géranique à partir de la méthylheptènone; moi-même, j'ai montré qu'on peut, en partant de l'acide géranique, arriver au citral, au géraniol et au linalool; enfin, la pseudo-ionone a été préparée en partant du citral et de l'acétone, et l'ionone a été obtenue à partir de la pseudo-ionone. Nous possédons donc actuellement des réactions pour faire, si cela est nécessaire, la synthèse de toutes ces combinaisons à partir de leurs éléments. Elles ont toutes été caractérisées nettement par voie synthétique et analytique, et le domaine des composés du géraniol (ou du citral) et de l'ionone peut être désormais compté parmi les chapitres connus et bien étudiés de la chimie organique.

Tout en constatant ce fait, je ne veux pas négliger de faire encore quelques courtes remarques sur une voie qui s'ouvre immédiatement, et qui permettra d'arriver aux dérivés de l'ionone.

Le citral et l'acétone s'unissent pour donner de la pseudo-ionone; l'éther acétylacétique étant un dérivé carboxéthylique de l'acétone se prête, comme on le sait, admirablement bien aux condensations avec les aldéhydes. Comme le citral et l'acétone donnent de la pseudo-ionone, on devrait obtenir en partant du citral et de l'éther acétylacétique du pseudo-ionone-carbonate d'éthyle, et successivement de l'acide ionone-carbonique et de l'ionone. Une pareille synthèse de l'ionone, en supposant qu'elle fût possible, constituerait, non pas, il est vrai, un procédé particulier nouveau, mais en somme une réaction analogue nouvelle.

L'éther éthylique de l'acide pseudo-ionone-carbonique est une combinaison qu'il est facile d'obtenir par la condensation du citral et de l'éther acétylacétique. On y arrive par différents moyens, par exemple par un procédé breveté par M. E. Knœvenagel (voir le brevet allemand n° 94132). Ce corps a été étudié avec soin depuis longtemps par M. Paul Krüger et moi.

L'éther éthylique de l'acide pseudo-ionone-carbonique se transforme sous l'action des agents les plus différents, excessivement facilement, en combinaisons offrant une constitution entièrement différente de celle de l'ionone. C'est pour cette raison que les essais faits par différents chimistes pour arriver à l'ionone en

condensant avec le citral l'éther acétylacétique à la place de l'acétone sont demeurés infructueux.

Les combinaisons décrites par M. Paul Sehler, élève de M. E. Knœvenagel, dans une thèse sur le citrylidène-acéto-acétate d'éthyle (Heidelberg, 1897), n'appartiennent pas non plus à la série de l'ionone. Cependant, dans d'autres conditions, l'éther éthylique de l'acide pseudo-ionone-carbonique peut se transformer aussi en éther éthylique de l'acide ionone-carbonique, en acide ionone-carbonique, et enfin en ionone.

J'ai demandé un brevet pour ce procédé. M. Paul Krüger et moi reviendrons plus tard dans une communication spéciale sur les combinaisons qui, dans diverses conditions, se forment en partant de l'éther éthylique de l'acide pseudo-ionone-monocarbonique (citrylidène-acéto-acétate d'éthyle).

N° 209. — Recherches analytiques sur les essences de néroli et de petit-grain; par MM. E. CHARABOT et L. PILLET.

Les données que nous possédons sur la composition chimique des essences de néroli et de petit-grain sont d'origine toute récente.

MM. Tiemann et Semmler (1) d'une part, MM. Bertram et Walbaum (2) d'autre part, ont rencontré, dans l'essence de petit-grain : du limonène $C^{10}H^{16}$, du linalol $C^{10}H^{17}OH$ (partie à l'état libre, partie à l'état d'éther acétique), enfin un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$. Plus récemment, M. Passy (3) y a annoncé encore la présence du géraniol, de l'acétate de géranyle et d'autres composés oxygénés.

Un intéressant travail de MM. Tiemann et Semmler (4) nous a appris que l'essence de néroli renferme : environ 20 0/0 de limonène, 30 0/0 de linalol gauche, 40 0/0 d'éther acétique du linalol gauche et de petites quantités de géraniol. Or, il est résulté d'essais effectués au laboratoire Schimmel que du néroli pur, provenant du sud-est de la France, présentait un coefficient de saponification ne dépassant pas 38. (Nous entendons par coefficient de saponification d'une essence le nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaires pour saponifier un gramme de cette essence.) Ces essais ont porté sur deux huiles essentielles obtenues en distillant des fleurs récoltées dans le Midi et transportées dans du sel; ils semblent

(1) *D. ch. G.*, t. **25**, p. 1180.
(2) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **49**, p. 590.
(3) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **17**, p. 519.
(4) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 271.

prouver que l'essence étudiée par MM. Tiemann et Semmler n'était pas pure, le coefficient de saponification 38 correspondant à une teneur en éther de 13,3 0/0, chiffre fort éloigné de celui de MM. Tiemann et Semmler.

Il était donc du plus haut intérêt d'effectuer, sur des produits authentiques, de nouvelles déterminations.

Les résultats que nous avons obtenus diffèrent, en bien des points, de ceux que l'on connaissait jusqu'ici. Aussi avons-nous repris l'étude chimique des essences de néroli et de petit-grain; cette étude fera l'objet d'un nouveau mémoire. Nous nous bornerons, pour le moment, à signaler les résultats de nos recherches analytiques.

Le produit le plus couramment employé pour l'adultération de l'essence de néroli étant l'essence de petit-grain, nous en avons examiné également un certain nombre de types.

Toutes les essences que nous avons étudiées ont été distillées par nous-mêmes à Cannes.

Poids spécifique. — Les poids spécifiques ont été déterminés par rapport à l'eau à 15°.

Nos.	ESSENCES DE NÉROLI.	RENDEMENTS p. 100.	POIDS SPÉCIFIQUES à 15°.
I	Fleurs du Cannet (A. M.) distillées le 17 mai 1898..	0,0880	0,8725
II	— d'Antibes distillées le 17 mai 1898..........	0,0780	0,8720
III	— de Cannes distillées le 17 mai 1898.........	0,0750	0,8757
IV	— du Cannet distillées le 18 mai 1898.........	0,0955	0,8739
V	— d'Antibes distillées le 18 mai 1898..........	0,0740	0,8729
VI	— de Cannes distillées le 18 mai 1898.........	0,0964	0,8720
VII	— du Cannet distillées le 18 mai 1898 (cueillies après une journée de pluie)......................	0,0775	0,8749
VIII	Mélange des essences distillées en 1898 avant le 17 mai..	0,0911	0,8752
IX	Mélange des essences distillées en 1897...........	—	0,8745

Pour faciliter les déterminations ultérieures, nous avons cherché la correction qu'il faut faire subir à la densité prise à une température quelconque pour la ramener à la température de 15°.

Ces corrections sont les suivantes :

Retrancher du nombre trouvé, 0,0007 pour chaque degré au-dessous de 15°, si la détermination est faite entre 0 et 15°;

Ajouter 0,0008 pour chaque degré au-dessus de 15° si la détermination est faite entre 15 et 30°.

Nos.	ESSENCES DE PETIT-GRAIN.	RENDEMENTS p. 100.	POIDS SPÉCIFIQUES à 15°.
1	Feuilles du Cannet distillées le 7 juin 1898........	0,1748	0,8918
2	— — le 8 juin 1898........	0,1785	0,8937
3	— — le 9 juin 1898........	0,1552	0,8936
4	— — le 10 juin 1898.......	0,1846	0,8920
5	Feuilles de Cannes distillées le 7 juin 1898........	0,1828	0,8934
6	— — le 8 juin 1898........	0,1724	0,8910
7	— — le 9 juin 1898........	0,1468	0,8932
8	— — le 11 juin 1899.......	0,1330	0,8926

Il résulte, de l'examen de ces deux tableaux, que le poids spécifique de l'essence de néroli à 15° varie entre 0,8720 et 0,8760 et que celui de l'essence de petit-grain est plus élevé et compris entre 0,8910 et 0,8940.

Pouvoir rotatoire. Indice de réfraction. Solubilité dans l'alcool. Les différences que présentent les pouvoirs rotatoires de ces deux essences, néroli et petit-grain, sont beaucoup plus sensibles que celles qui existent entre les poids spécifiques. Les lectures ont été faites avec des tubes polarimétriques de 100 mm. de longueur. Les indices de réfraction ont été déterminés avec le réfractomètre Féry.

ESSENCES de néroli.	POUVOIRS rotatoires à 15°.	INDICES de réfraction n_D.	SOLUBILITÉ dans l'alcool à 80° (temp. 20°). Ess.	Alc.	ESSENCES de petit-grain.	POUVOIRS rotatoires à 15°.	SOLUBILITÉ dans l'alcool à 80° (temp. 20°). Ess.	Alc.
I	+ 3°12′	1,474 à 18°	2	3,1	1	— 5°54′	2	2,0
II	+ 3,57	1,4745 à 18°	2	2.9	2	— 5,12	2	2,0
III	+ 2,15	1,473 à 20°	2	2,6	3	— 6,15	2	2,1
IV	+ 3,18	1,473 à 20°	2	2,9	4	— 5,57	2	2,2
V	+ 4,03	1,473 à 20°5	2	2,9	5	— 5,33	2	2,1
VI	+ 3,42	1,473 à 20°	2	3,1	6	— 4,45	2	2,1
VII	+ 1,42	1,470 à 21°	2	2,6	7	— 6,00	2	2,1
VIII	+ 3,54	1,472 à 20°	2	2,7	8	— 5,43	2	2,2
IX	+ 4,06	1,474 à 19°5	insoluble					

En résumé, l'essence de petit-grain est lévogyre, tandis que l'essence de néroli est dextrogyre, contrairement à ce que l'on croyait. Cette différence entre des essences dont la composition est très voisine tient à ce que, dans l'essence de petit-grain, la portion alcoolique est beaucoup plus abondante que dans l'essence

de néroli. Ainsi, tandis que l'essence de néroli contient une fraction dextrogyre assez abondante distillant aux environs de 175°, dans un premier fractionnement de l'essence de petit-grain le thermomètre ne reste pas stationnaire au voisinage de cette température, ce qui montre bien que la proportion de terpène est beaucoup plus faible dans cette dernière essence.

Le pouvoir rotatoire donne donc de précieuses indications sur l'état de pureté d'une essence de néroli, les essences de citron, d'orange, de bergamote ayant pour effet de l'augmenter, celles de petit-grain, de linaloé de le réduire. Quant à la solubilité dans l'alcool, elle paraît diminuer à mesure que l'essence vieillit.

Dosage des éthers. — C'est surtout sur le dosage des éthers que nous ferons reposer la recherche des fraudes de l'essence de néroli, les essences les plus employées pour l'adultération de cette précieuse matière possédant des coefficients de saponification extrêmement plus élevés.

Les essais que nous avons faits nous ont montré que, comme dans le cas des essences de lavande et de bergamote, la saponification au moyen d'une solution alcoolique demi-normale de potasse, à la température du bain-marie, est complète après quelques minutes d'ébullition; nous avons prolongé pendant une heure la durée de l'opération et nous avons trouvé les mêmes résultats qu'au bout d'un quart d'heure.

Voici les résultats que nous avons obtenus en chauffant au bain-marie, pendant une demi-heure, 2-3 gr. d'essence avec de la potasse alcoolique demi-normale, puis titrant l'excès d'alcali et calculant en $C^{10}H^{17}OCO.CH^3$ les teneurs en éthers correspondant aux quantités de potasse utilisées pour la saponification.

Teneurs 0/0 en éther des essences de néroli.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
14.4	10.1	18.0	16.8	13.4	15.1	16.7	12.1	14.5

Teneurs 0/0 en éther des essences de petit grain.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
54.9	55.9	60.7	59.2	69.6	51.5	61.1	63.7

On voit que la teneur en éther de l'essence de néroli varie entre 10 et 20 0/0, et celle de l'essence de petit-grain entre 50 et 70 0/0. On sait que l'essence de bergamote contient environ 38 0/0 d'éther; sa présence dans l'essence de néroli sera donc annoncée, et par une élévation du pouvoir rotatoire et par une augmentation de la teneur en éther.

Le rôle des éthers au point de vue du parfum si suave de l'essence de néroli paraît être très considérable. On constate, en effet, que, après saponification, les essences de néroli et de petit-grain perdent leurs odeurs caractéristiques pour acquérir, d'une façon à peu près identique, un parfum rappelant celui du linalol. Ce fait tend à prouver que le parfum de la fleur d'oranger est dû à des éthers soit du linalol, soit du géraniol, ou plutôt à un mélange d'éthers de ces deux alcools. Les portions alcooliques des essences de néroli et de petit-grain sont qualitativement identiques; la différence de finesse de ces deux essences serait donc due à la présence, dans chacune d'elles, d'éthers des mêmes alcools, mais d'acides différents.

Il était néanmoins intéressant d'étudier comparativement les portions alcooliques de ces deux essences. Pour cela, nous avons commencé par extraire, en passant par leurs phtalates acides, les alcools de l'essence de petit-grain saponifiée. On sait que les rendements fournis par cette méthode ne sont pas théoriques; nous avons obtenu un mélange alcoolique ne déviant que de quelques degrés vers la gauche et possédant l'odeur du géraniol, alors que l'essence de petit-grain contient du linalol en abondance. Il en résulte que le géraniol se laisse plus facilement extraire que le linalol au moyen de l'anhydride phtalique et que, en employant cette méthode, si l'on ne fait qu'une seule opération, on obtient un mélange alcoolique dont la composition qualitative n'est point celle de la portion alcoolique de l'essence.

Nous ne faisons que signaler ce point en passant, dans l'espoir d'y revenir prochainement.

N° 210. — Nitration de la cellulose et de ses dérivés hydro et oxy; par M. Léo VIGNON.

J'ai soumis à la nitration la cellulose pure du coton, l'hydrocellulose et l'oxycellulose qui en dérivent.

Ces substances ont été préparées dans les conditions précisées par mes communications précédentes.

La nitration a été poussée à son maximum, afin de rechercher si le nombre des hydroxyles éthérifiables de la cellulose avait subi une modification par la transformation de cette substance en hydro et en oxycellulose.

10 gr. de cellulose, d'hydrocellulose et d'oxycellulose sèches

ont été immergés respectivement dans 150 cc. d'un mélange de :

	Densité.
3 parties en poids SO^4H^2	1,84
1 — AzO^3H	1,50

La température a été réglée à 10° pendant le mélange et maintenue à 10-12° pendant 24 heures; on a précipité ensuite dans 2 litres d'eau froide, lavé jusqu'à neutralité, essoré, séché et pesé.

On a obtenu des poids sensiblement égaux de produits dans les trois cas (14 à 16 gr.).

L'azote a été dosé dans ces produits nitrés à l'état d'AzO :

	Volume de AzO pour 1 gr. de produit sec.
	cc
Nitrocellulose	203,4
Nitrohydrocellulose	202,9
Nitro-oxycellulose	198,7

Ces produits nitrés présentent les caractères suivants :

Ils sont inflammables; conservée à l'air, l'hydrocellulose nitrée jaunit et s'altère. Il en est de même de l'oxycellulose nitrée, qui s'altère cependant avec plus de lenteur, tandis que la nitrocellulose se montre stable.

Action du réactif de Schiff (*fuchsine-acide sulfureux*). — La cellulose et l'hydrocellulose nitrées ont des propriétés aldéhydiques faibles; celles de l'oxycellulose nitrée sont plus accentuées, mais elles ne semblent pas avoir augmenté par la nitration.

Liqueur cupropotassique. — La cellulose et l'hydrocellulose nitrées réduisent énergiquement à l'ébullition; les propriétés réductrices de l'oxycellulose nitrée sont plus accentuées et se manifestent avant l'ébullition.

La solution de potasse à 35° B attaque inégalement les produits nitrés.

La cellulose nitrée est attaquée seulement au bout de quelques heures; elle se dissout en jaune clair.

L'hydrocellulose nitrée est attaquée plus rapidement (1 heure), mais dans les mêmes conditions que le produit précédent.

L'oxycellulose nitrée, donne au bout de quelques minutes, une solution analogue à celle de la nitrohydrocellulose, puis la masse se dissout complètement, avec faible dégagement gazeux, brunissement rapide, tandis que la température s'élève jusque vers 60°.

Formation du furfurol. — Les trois produits nitrés, distillés avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,06, laissent dégager de

grandes quantités de vapeurs nitreuses; le distillatum receuilli, neutralisé, puis acidulé par l'acide acétique, se trouble par la phénylhydrazine et accuse la formation de furfurol en très petites quantités pour la cellulose et l'hydrocellulose, en quantités plus grandes pour la nitro-oxycellulose.

Résultat de trois nitrations successives. — Les trois celluloses ont été soumises à trois nitrations successives dans les conditions précédemment indiquées : avant chaque nitration, les matières ont été desséchées, pour éviter la dilution du mélange nitrant.

On a dosé l'azote fixé après chaque opération à l'état d'AzO :

	Volume d'AzO pour 1 gr. de matière sèche.		
	1re nitration.	2e nitration.	3e nitration.
	cc	cc	cc
Cellulose...............	203,4	212,0	213,0
Hydrocellulose.........	202,9	208,7	208,0
Oxycellulose...........	198,7	197,5	208,0

La fixation de 11 AzO^2 pour une molécule de cellulose en C^{24} exige 214 cc. AzO.

On peut considérer en somme que les trois corps envisagés donnent des dérivés également nitrés quand l'action nitrante est portée à son maximum.

Les quantités un peu plus faibles d'AzO données par l'hydrocellulose et l'oxycellulose, par rapport à la cellulose, s'expliquent par des différences d'état physique moins favorables pour les deux premiers corps et par l'augmentation de leur poids moléculaire, qui s'est accru par fixation d'eau ou d'oxygène.

Nous pouvons conclure de ces expériences que la cellulose, dans sa transformation en hydro et en oxycellulose, n'a pas éprouvé de changements très considérables dans la structure élémentaire de son type chimique initial. Elle n'a subi, pour ainsi dire, que des modifications partielles que nous chercherons à préciser.

N° 211. — Sur un mode de mercerisage du coton non accompagné du retrait du fil; par M. Léon LEFÈVRE.

Dans le dernier *Bulletin* (5 août 1898, p. 718), M. Ducat indique, pour merceriser le coton sans retrécissement, l'addition de glucose au bain de soude caustique. Il y a déjà longtemps que l'on connait le moyen d'annuler pratiquement le retrait du coton, dans l'action des alcalis : c'est de leur ajouter de la glycérine. Ce procédé est dû

au regretté Horace Kœchlin qui l'employait à Lœrrach, lors de ses recherches sur les mordants de chrome alcalins, en 1884.

Depuis que le mercerisage a conquis une grande importance industrielle, plusieurs brevets indiquent différents moyens d'éviter le retrait occasionné par la soude. Citons le brevet français n° 264,546, du 2 mars 1897, et additions, qui recommande l'addition à l'alcali d'alcools, d'éthers, d'hydrocarbures, d'essences, etc.; le brevet n° 267,929, du 16 juin 1897 (H. Kœchlin), cite la glycérine.

Une chose me surprend dans la note de M. Ducat, c'est que le coton ne perdrait rien de sa longeur. Par les moyens cités : glycérine, éthers, etc., il y a encore un petit rétrécissement (2 à 5 0/0) qui évidemment est négligeable, devant les 30 à 50 0/0 de retrait du mercerisage ordinaire. Il serait surprenant que le glucose empêche toute contraction; le fait mériterait confirmation.

N° 212. — Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates; par M. Léo VIGNON.

On sait que le dosage de l'acide phosphorique, solubilisé dans les superphosphates et dans les engrais chimiques, comprend pratiquement trois cas :

1° Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau;

2° Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque *réunis;*

3° Dosage séparé de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Les expériences que j'ai l'honneur de présenter à la Société chimique visent ce troisième cas.

Pour doser séparément l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide phosphorique soluble dans le citrate, on procède ordinairement de la façon suivante :

Le phosphate est d'abord épuisé par l'eau, puis le résidu est repris et traité par la solution de citrate d'ammoniaque. On précipite ensuite *séparément* l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien dans le liquide provenant du traitement à l'eau, et dans le liquide obtenu par le traitement au citrate. Toutes ces opérations doivent être effectuées en observant rigoureusement les prescriptions du Comité des stations agronomiques et des laboratoires agricoles.

J'ai observé que si l'échantillon analysé renferme *beaucoup* d'acide phosphorique soluble dans l'eau et une *petite quantité* d'acide phosphorique soluble dans le citrate, la précipitation de

cette forme de l'acide phosphorique ne s'effectue pas toujours complétement en un délai de quelques heures.

Des échantillons de superphosphates, traités par la méthode que je viens d'indiquer, ont donné :

1° Après huit heures de précipitation :

	Superphosphates d'os.	Superphosphates minéraux.	
	I.	II.	III.
Acide phosphorique soluble à l'eau.......	14,32	14,13	10,20
— soluble au citrate....	0,77	0,27	3,10
Somme...............	15,09	14,40	13,30

2° Après quinze heures de précipitation :

	Superphosphates d'os.	Superphosphates minéraux.	
	I.	II.	III.
Acide phosphorique soluble à l'eau.......	14,32	14,13	10,20
— soluble au citrate....	1,08	0,45	3,18
Somme...............	15,40	14,58	13,38

Les résultats sont autres si l'on mélange préalablement la solution aqueuse et la solution de citrate ayant servi à épuiser l'échantillon. J'ai obtenu, en effet, pour les superphosphates examinés (après douze heures de précipitation).

	Superphosphates d'os.	Superphosphates minéraux.	
	I.	II.	III.
Acide phosphorique soluble à l'eau et au citrate (mélangés).....................	17,79	13,94	14,91

D'où se déduit :

Acide phosphorique soluble au citrate.

	Superphosphates d'os.	Superphosphates minéraux.	
	I.	II.	III.
Dosage direct........................	1,08	0,45	3,18
Par différence (soluble à l'eau et au citrate, soluble à l'eau)....................	3,47	0,81	3,71

On est donc exposé, par le dosage direct, à trouver pour l'acide phosphorique soluble dans le citrate, des nombres trop faibles, quand celui-ci est en petite quantité. Il est vrai que la formation du phosphate ammoniaco-magnésien peut être favorisée par une

agitation mécanique continue et par l'application d'une température de 25 à 30°; mais ces conditions compliquent l'analyse et ne sont pas toujours faciles à remplir.

La méthode du dosage par différence donne plus de garanties. Il est facile de comprendre pourquoi le phosphate ammoniaco-magnésien, en raison de sa masse, a plus de tendance à se déposer intégralement et dans un temps plus court dans le mélange eau et citrate que dans le citrate seul pouvant être très pauvre en acide phosphorique.

En résumé, pour doser *séparément*, dans un superphosphate ou un engrais, l'acide phosphorique soluble à l'eau et l'acide phosphorique soluble au citrate, il est indiqué de doser directement l'acide phosphorique soluble dans l'eau, *ensemble* l'acide phosphorique soluble à l'eau et au citrate, et *par différence* l'acide phosphorique soluble dans le citrate.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Recherches sur les alcools nitrés. Sur quelques dérivés du nitropropane primaire; J. PAUWELS [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. **34**, p. 645-675]. — $CH^3.CH^2.CH^2(No^2)$ s'obtient en traitant l'iodure en solution éthérée par le nitrite d'argent; on enlève les traces d'iode par un second traitement. Rendement 70 0/0.

Nitro-2-butanol-1, par l'action du méthanal en solution aqueuse sur 1 mol. de nitropropane; on extrait par l'éther. Éb. 127-130° (Pr. 35^{mm}). Assez soluble dans l'eau, odeur piquante, saveur amère. L'auteur a préparé les éthers chlorhydrique, nitrique, acétique.

Méthylol-(2)-nitro-(2)-butanol-(1), même réaction avec 2 molécules de $CH^2{<}^{OH}_{OH}$; se forme aussi par le nitro-2-butanol-1 sur le méthanal. Aiguilles fus. 57-58°.

Nitro-3-pentanol-2, par l'éthanal sur le nitropropane; rendement presque théorique; les produits secondaires de la préparation du nitro-2-butanol-1 étant surtout le méthylol-2-nitro-2-butanol-(1).

Chloro-1-nitro-1-propane, par Cl sur la solution alcaline de $CH^3.CH^2.CH^2AzO^2$. Il bout à 141-143° (Pr. 761^{mm}).

Nitro-2-chloro-2-butanol, par l'action du méthanal sur le précédent. M. DELACRE.

Nouvelles combinaisons de la phénylhydrazine avec les sels minéraux ; J. MOITESSIER (*C. R*,, t. **125**. p. 714 ; 8.11.97). — La phénylhydrazine peut former avec un même sel plusieurs combinaisons :

Combinaisons déjà décrites.	*Nouvelles combinaisons.*
$NiCl^2.2C^6H^5Az^2H^3$,	$NiCl^2.5C^6H^5Az^2H^3$,
$CoCl^2.2C^6H^5Az^2H^3$,	$CoCl^2.4C^6H^5Az^2H^3$,
$CoBr^2.2C^6H^5Az^2H^3$,	$CoBr^2.5C^6H^5Az^2H^3$,
$SO^4Co.2C^6H^5Az^2H^3$,	$SO^4Co.4C^6H^5Az^2H^3$,
$SO^4Ni.2C^6H^5Az^2H^3$.	$SO^4Ni.5C^6H^5Az^2H^3$.

Le chlorure de lithium fournit un composé : $LiCl.2C^6H^5.Az^2H^3$.

G. ANDRÉ.

Recherche microchimique du perchlorate dans le nitrate du Chili; Van BEUKELEVEEN. — On dissout 10 gr. de nitrate dans 10 cc. d'eau chaude, on ajoute 50 cc. d'alcool à 95°; on porte à l'ébull., laisse refroidir pendant 2 heures et filtre. La liqueur est évaporée au B.-M. et le résidu redissous dans un peu d'eau. On y caractérise le perchlorate par le procédé Behrens : addition de RbCl qui donne ClO^4Rb en cristaux rhombiques, qu'on examine au microscope après addition de de MnO^4K qui les colore, tandis que la liqueur se décolore.

E.-E. BLAISE.

Analyse de l'eau du puits saint à la Mecque ; M. GRESHOFF (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **16**, p. 354).— D_{15}=1,0026; résidu (180°), 3,592 ; Cl. 0,663; SO^3, 0,412 — Az^2O^5, 0,464 ; CO^2, 0,486 ; SiO^2, 0,052; CaO, 0,515 — MgO—0,157 ; Na^2O, 0,916 ; K^2O, 0,224 ; P^2O^5, traces.

E. E. BLAISE.

Nouveaux documents relatifs au rachitisme; ŒSCHNER de CONINCK (*C. R.*, t. **125**, p. 1042; 13.12.97). — De nombreux dosages de chaux qu'il a exécutés dans l'urine, l'auteur conclut que la perte de chaux est, sinon la cause, du moins l'une des causes principales de la maladie.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Recueil de données numériques (Optique); par **H. DUFET**, maître de conférences à l'Ecole normale (1[re] partie). Gauthier-Villars et fils, Paris, 1898.

S'il est une œuvre digne de considération, c'est bien celle qui consiste à rassembler, sous la forme de tableaux clairs et bien ordonnés, les constantes particulières à chacun des innombrables corps actuellement connus. La tâche est d'autant plus ingrate que souvent ces constantes ne se trouvent pas rassemblées en un même mémoire pour une même classe de corps; il faut, la plupart du temps, fouiller ligne par ligne des publications plus ou moins étendues, afin de ne laisser passer aucun de ces chiffres qui ne sont considérés que comme très accessoires dans la description chimique d'un corps.

M. Dufet ne s'est pas contenté de se livrer à ce labeur formidable de simple compilation. Il a dû soumettre chaque constante à une critique sévère et forte délicate, de façon à ne laisser subsister que des données d'une certitude absolue. Son recueil est donc non seulement complet, mais encore parfait, et il constituera un dictionnaire précieux pour les savants de plus en plus nombreux aujourd'hui qui s'occupent de physico-chimie.

Le premier fascicule de la partie optique, qui vient de paraître, s'occupe essentiellement des longueurs d'ondes des différentes raies (spectre solaire, spectre des différents métaux) et des étalons de M. Rowland. — Cette première partie est suivie d'une série de tableaux donnant les indices de réfraction des principaux gaz et des vapeurs, puis ceux des liquides organiques et inorganiques et enfin de quelques dissolutions. L'ordre suivi dans ces tableaux est l'ordre alphabétique, ce qui permet une recherche facile. Chaque constante est accompagnée d'un renvoi bibliographique et ces renvois sont eux-mêmes réunis à la fin de chaque chapitre.

Ce recueil de données numériques sera donc accueilli avec faveur dans le monde scientifique, et il est à souhaiter que M. Dufet puisse bientôt compléter son œuvre par l'apparition d'un 2[e] fascicule.

P. FREUNDLER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 213. — Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons pu préparer au four électrique un grand nombre de carbures définis et cristallisés (1) en réduisant les oxydes ou les carbonates métalliques par le charbon. Certains, tels que les carbures alcalins, ne peuvent pas s'obtenir par ce procédé. Il nous a semblé intéressant de rechercher pourquoi cette méthode de préparation ne s'appliquait pas à cette série de composés.

Dans son mémoire sur une nouvelle classe de radicaux métalliques, M. Berthelot (2) a signalé l'existence des composés C^2HNa et C^2Na^2, qui s'obtiennent par l'action d'une chaleur plus ou moins élevée sur du sodium maintenu dans une atmosphère d'acétylène. Le corps C^2Na^2, ainsi formé, est le carbure de sodium, analogue pàr ses propriétés au carbure de calcium que j'ai préparé avec facilité au four électrique et qui a été le point de départ de l'industrie de l'acétylène.

Il est bien vraisemblable que les métaux alcalino-terreux, chauffés dans une atmosphère d'acétylène, fourniraient de même les carbures alcalino-terreux.

Carbure de potassium. — M. Berthelot a préparé ce composé par l'action de l'acétylène au rouge sombre sur le métal alcalin.

Lorsqu'on chauffe au four électrique un mélange de carbonate de potassium et de charbon ($CO^3K^2 + 2C$) avec un courant de 900 ampères et 45 volts, on obtient, comme résidu, une substance noire, pulvérulente, constituée par du carbone à peu près pur ne renfermant que des traces de métal alcalin et ne produisant pas de

(1) H. Moissan, *Le four électrique*, p. 284.

(2) Berthelot, Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés (*Ann. Chim. Phys.*, 4ᵉ série, t. 9, p. 385).

dégagement gazeux au contact de l'eau. Avec un courant aussi intense, il ne se forme pas de carbure de potassium.

Dans une deuxième expérience, nous avons chauffé au four électrique, dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités, le mélange de flux noir et de charbon qui est employé pour la préparation du potassium. La durée de la chauffe a été de 8 minutes avec un courant de 45 volts et 350 ampères. Après refroidissement le produit, retiré du tube, était en poudre grossière. Quelques parcelles présentaient même l'aspect fondu et la masse, jetée dans l'eau, produisait un dégagement gazeux. Si cette matière noire est simplement humectée avec de l'eau, elle devient incandescente et fournit un gaz brûlant avec une flamme rouge violacée. Quelques fragments produisent même une faible explosion.

Traitée par l'eau dans un tube rempli de mercure, elle donne lieu à un faible dégagement gazeux. Le résidu noir est formé de charbon et l'eau filtrée a pris une teinte jaunâtre. Cette solution est très alcaline et renferme une petite quantité de carbonate et de cyanure.

Le gaz dégagé est formé d'un peu d'azote, d'hydrogène et d'acétylène. Deux analyses de ce mélange gazeux nous ont donné les chiffres de 70 et 66,6 0/0 d'acétylène. Le dégagement gazeux est très faible et la quantité de carbure de potassium formée dans ce cas est très petite. Ces premières expériences nous démontrent que la température du four électrique est beaucoup trop élevée pour qu'il soit possible d'y préparer du carbure de potassium.

D'autre part nous avons remarqué que le potassium métallique était attaqué lentement à froid et à la pression ordinaire par le gaz acétylène. Si l'expérience est assez prolongée, l'attaque peut même se faire d'une façon complète. Dans une expérience, nous avons placé un fragment de potassium dans le haut d'un tube de $0^m,50$ de long et fermé à son extrémité supérieure. Ce tube avait été rempli de gaz acétylène et disposé sur la cuve à mercure. Dès le deuxième jour on a constaté que le niveau du mercure s'élevait d'une façon sensible. L'absorption s'est continuée lentement et nous avons mis fin à l'expérience 49 jours plus tard.

L'appareil renfermait au début $12^{cc},5$. de gaz acétylène à 0° et 760 mm. Après l'expérience, le volume restant était de $8^{cc},35$ contenant $4^{cc},48$ d'hydrogène (le tout ramené à 0 et 760). Le volume d'acétylène absorbé était de $8^{cc},65$. Il est sensiblement le double de l'hydrogène produit, ce qui découle de l'équation suivante :

$$\frac{C^2H^2}{2V} + K = C^2HK + \frac{H}{1V}.$$

On obtient ainsi à froid un produit blanc (1) peu adhérent au tube et qui se décompose de suite au contact de l'eau froide en produisant de l'acétylène pur. Le volume de gaz, recueilli dans ces conditions, a été de 7 cc., ce qui est un peu inférieur à la quantité théorique. Cette légère différence est due à la polymérisation d'une petite quantité d'acétylène.

Ainsi à froid, par l'action du potassium sur l'acétylène, on obtient le composé C^2HK ou acétylène potassé déjà indiqué par M. Berthelot et intermédiaire entre l'acétylène C^2H^2 et le carbure de potassium C^2K^2.

Carbure de sodium. — La réduction du carbonate de sodium par le charbon sous l'action d'un courant intense (1,000 ampères, 70 volts) n'a pas donné de carbure. Au contraire en chauffant dans un creuset fermé, disposé dans un tube de charbon, un mélange de soude et de charbon de sucre avec un courant plus faible (350 ampères, 45 volts) on a obtenu une poudre noire fournissant au contact de l'eau froide un faible dégagement d'acétylène.

L'absorption du gaz acétylène par le sodium à froid est beaucoup plus lente qu'avec le potassium, elle est presque nulle (2).

A cause de cette faible absorption nous avons modifié l'expérience de la façon suivante : on fait un tube scellé avec du sodium et de l'acétylène liquide bien sec, puis on l'abandonne à la température du laboratoire. Au début, l'action est assez lente; mais après plusieurs jours, le sodium se ternit et se recouvre d'une couche d'un blanc jaunâtre dont l'épaisseur augmente sans cesse. Enfin la transformation du métal se fait totalement. Le tube fortement refroidi, a été ensuite ouvert et les gaz ont été recueillis au moyen de la trompe à mercure. Au milieu de l'acétylène en excès, il nous a été facile de séparer de l'hydrogène libre. Le produit d'un blanc jaunâtre, qui remplace le sodium, a été analysé de la façon suivante : un poids donné de ce composé est détruit par l'eau

(1) Le composé transparent qui se produit par la réaction du potassium sur C^2H^2 possède tout d'abord, lorsqu'on le regarde à la loupe, une couleur bleue dans les parties qui se trouvent au contact du métal. Cette teinte disparaît au fur et à mesure que la transformation du potassium se produit. On doit rapprocher ce phénomène de la coloration bleue que prend le chlorure de potassium au rouge en présence de la vapeur de potassium, coloration indiquée par M. Le Roux (*C. R.*, t. **67**, p. 1022) et qui semble résulter d'une diffusion de métal.

(2) La formation plus facile de l'acétylène potassé explique pourquoi M. Berthelot a rencontré des traces d'acétylène dans l'hydrogène produit par la décomposition de l'eau au contact du potassium, tandis qu'il n'en a pas trouvé dans l'hydrogène obtenu au moyen du sodium.

et l'acétylène recueilli est mesuré, puis analysé pour être bien certain de sa pureté. Le sodium, est dosé par titrage alcalimétrique de la soude formée. Le dérivé, ainsi obtenu à froid, correspond à la formule C^2HNa. C'est donc encore le composé intermédiaire entre l'acétylène et le carbure, l'acétylène sodé, qui se produit tout d'abord.

Il n'est pas indispensable d'employer dans cette préparation l'acétylène liquide, la même réaction peut être faite à la température ordinaire avec le gaz comprimé. La vitesse de la réaction paraît être fonction de la pression.

Ainsi que nous le faisions remarquer plus haut, la combinaison du sodium et de l'acétylène ne se produit que difficilement à la pression ordinaire et elle exige plusieurs mois pour être sensible. Sous une pression d'une atmosphère, la combinaison est plus rapide. Si l'on chauffe légèrement même sous la pression réduite, l'attaque se fait avec plus de rapidité vers 50°, elle est déjà très nette et nous avons pu transformer complètement un petit fragment de sodium en composé C^2HNa en le maintenant au contact de l'acétylène pendant 15 jours à la température de + 70°.

Dissociation du composé C^2HNa. — Le corps blanc, de formule C^2HNa, obtenu par l'action de l'acétylène à froid sur le sodium a été placé dans un tube de verre de Bohême, fermé à l'une de ses extrémités et relié à une trompe à mercure. En chauffant doucement on le voit brunir et il se dégage du gaz acétylène pur.

En continuant à chauffer la teinte du produit devient de plus en plus foncée et en même temps que l'acétylène se dégage, il se condense, dans la partie froide du tube, une petite quantité de carbures d'hydrogène liquides. En arrêtant alors l'expérience, avant toute déformation du tube de verre, le produit solide qui reste comme résidu donne au contact de l'eau froide un dégagement d'acétylène pur. C'est le carbure de sodium de M. Berthelot, de formule C^2Na^2. Si, au lieu de décomposer ce produit par l'eau, on continue à le chauffer dans le vide jusqu'au rouge, il ne se produit plus de dégagement gazeux; il reste du carbone noir au fond du tube (1) et l'on voit un anneau brillant de sodium métallique venir se condenser au dessus de la partie chauffée.

Par une élévation de température qui atteint à peine le point de ramollissement du verre de Bohême, le carbure de sodium, dans le vide, est donc décomposé en carbone et sodium. Ce fait nous

(1) Nous avons constaté après l'expérience que cette poudre était du carbone pur; elle ne donnait plus de dégagement gazeux au contact de l'eau.

explique l'insuccès de nos expériences sur la réduction de la soude ou du carbonate de sodium par le charbon. La température du four électrique est beaucoup trop élevée pour que le carbure de sodium puisse exister dans ces conditions.

Les expériences précédentes peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$2C^2NaH = C^2H^2 + C^2Na^2, \qquad C^2Na^2 = C^2 + Na^2.$$

Carbure de lithium. — Nous avons déjà fait remarquer, à propos de la préparation du carbure de lithium, que même avec un courant de 350 ampères et 50 volts, il ne fallait pas chauffer plus de 10 minutes sans quoi il ne restait que du graphite au fond du tube de charbon dans lequel se fait l'expérience. La température de cette préparation présente une grande importance au point de vue du rendement en carbure. Le composé du lithium se dissocie en effet plus facilement par la chaleur que le carbure de calcium. La température de décomposition du carbure de lithium est intermédiaire entre celle du carbure de sodium et celle des carbures alcalino-terreux.

Carbure de calcium. — Un certain nombre d'expériences nous ont démontré que dans le four électrique le carbure de calcium peut être décomposé lorsqu'on emploie des courants d'une grande intensité.

1° Lorsque nous avons préparé de petites quantités de carbure de calcium avec des courants de 1200 ampères et 60 volts, il nous est arrivé, si l'expérience dure 10 minutes, d'obtenir un résidu formé de graphite pulvérulent, ne contenant plus que des traces de carbure de calcium.

Il n'y a pas eu volatilisation du composé car le carbone en poudre est resté dans le creuset. Il est plus vraisemblable de penser qu'on se trouve en présence d'une dissociation du carbure, le calcium distillant avec facilité et le carbone pulvérulent restant comme résidu.

2° Dans des expériences faites au moyen du tube froid de Deville et qui avaient pour but d'étudier la condensation de la vapeur de carbone, nous n'avons jamais obtenu de condensation de carbure de calcium. Si l'on chauffe en effet dans le four électrique, du carbure de calcium fondu, on ne retrouve sur le tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide, que la poussière de graphite, de la chaux pulvérulente, et du calcium ; ce dernier, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène dont la pureté a été vérifiée par une analyse eudiométrique.

Comme les carbures de sodium et de lithium, mais à une température beaucoup plus élevée, le carbure de calcium peut donc se décomposer en métal et carbone.

Carbure de magnésium. — En chauffant avec précaution de la poudre de magnésium dans un courant de gaz acétylène (réaction indiquée par M. Berthelot) on obtient un carbure de magnésium impur, mélangé de charbon, mais fournissant nettement au contact de l'eau froide du gaz acétylène.

Ce carbure de magnésium a été disposé dans un double creuset de graphite pur et chauffé dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités (600 ampères, 60 volts). Durée de l'expérience 6 minutes. Après refroidissement, la matière noire, retirée du creuset, ne donnait aucun dégagement gazeux au contact de l'eau. Le carbure de magnésium avait été totalement décomposé à cette température élevée. Cette expérience nous explique pourquoi nous avons pu fondre la magnésie et l'amener à l'état liquide dans des creusets de charbon sans qu'il y ait réduction de cet oxyde. A la température de fusion de la magnésie, le carbure de magnésium ne peut plus exister.

Conclusions. — En résumé, par l'action du gaz acétylène froid ou par l'action de l'acétylène liquide, avec ou sans pression, on peut obtenir des composés intermédiaires, ou acétylures sodé et potassé à l'état de pureté C^2HK, C^2HNa.

Par une élévation de température, ces corps peuvent se décomposer; ils produisent un dégagement d'acétylène et ils laissent, comme résidu, les carbures C^2K^2 et C^2Na^2.

Par une élévation plus grande de température, ces carbures sont dissociés en métal et carbone. Le phénomène est identique, bien qu'il se produise à une température plus élevée, pour les carbures alcalino-terreux. Il en est de même pour le carbure de magnésium.

La stabilité de ces carbures pour des variations de plus en plus grandes de température, ira donc en croissant des métaux alcalins aux métaux alcalino-terreux.

Ces expériences établissent que les carbures de potassium, sodium et magnésium, ne peuvent pas être produits à la température du four électrique.

N° 214. — Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes ; par M. Henri MOISSAN.

En dehors de son action si curieuse sur l'eau, le carbure de calcium ne semble pas présenter un grand nombre de dédoublements.

Nous avons indiqué cependant, dans notre première étude sur ce sujet, qu'il se conduisait comme un réducteur énergique (1). Il peut fournir, grâce à cette propriété, de nouveaux composés par double réaction, mais à la condition d'être mis en contact de corps liquides ou d'être amené lui-même à l'état de fusion par une élévation suffisante de température.

Avec les oxydes facilement réductibles, la décomposition par le carbure de calcium se produit sans fusion. Un mélange d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de plomb et de carbure de calcium se réduit au rouge sombre, avec formation d'oxyde de calcium et de métal.

Les expériences suivantes donneront quelques exemples de ces réactions.

Préparation du carbure d'aluminium. — Si l'on chauffe au four électrique un mélange à parties égales d'alumine et de carbure de calcium, on obtient un culot fondu présentant une cassure cristalline très nette.

On peut distinguer à l'œil nu, dans cette matière fondue, de grandes lamelles jaunes du carbure d'aluminium C^3Al^4 mélangées de cristaux de carbure de calcium. Il est facile de mettre en évidence l'existence de ce carbure d'aluminium en décomposant le tout par l'eau.

L'excès de carbure de calcium est détruit rapidement avec dégagement d'acétylène, puis la décomposition lente des paillettes jaunes, produit du gaz méthane. Si l'on prend assez d'eau pour maintenir en solution toute la chaux formée par la décomposition du carbure de calcium, on recueille des cristaux jaunes, lentement décomposables par l'eau avec dégagement de méthane. C'est bien là, ainsi que nous l'avons démontré précédemment, le plus important des caractères du carbure d'aluminium.

$$C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 2[Al^2(OH)^6].$$

Après la décomposition complète du carbure d'aluminium par l'eau, on a caractérisé l'alumine hydratée qui s'était formée (2).

Cette expérience établit donc que le carbure de calcium en fusion décompose l'alumine avec formation de carbure d'aluminium et de chaux. Cette chaux est ensuite ramenée à l'état de carbure par le charbon du creuset. Nous allons démontrer que cette réaction est générale et s'étend à un grand nombre d'oxydes.

(1) H. Moissan, Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps (*C. R.*, t. **118**, p. 501).

(2) Dans quelques-unes de nos expériences nous avons rencontré, au milieu du mélange de carbures, de petits globules d'aluminium.

Carbure de manganèse. — On a chauffé au four électrique différents mélanges, en proportions variables, de carbure de calcium et d'oxyde de manganèse Mn^3O^4, en faisant prédominer l'un ou l'autre des deux composés.

Dans tous les cas, nous avons obtenu du carbure de manganèse en globules fondus, disséminés dans du carbure de calcium en fusion.

Lorsque l'on traite les globules métalliques par l'eau, il se produit, tout d'abord, un faible dégagement d'acétylène dû à une très petite quantité de carbure de calcium qu'ils contiennent; mais après quelques instants, ils fournissent un dégagement très lent et régulier de méthane et d'hydrogène à volumes égaux, dégagement qui est caractéristique du carbure de manganèse

$$CMn^3 + 6H^2O = 3[Mn(OH)^2] + CH^4 + H^2.$$

Carbure de chrome. — Ce carbure se prépare très bien cristallisé, et avec facilité, de la manière suivante : on mélange parties égales (200 gr. environ) de sesquioxyde de chrome et de carbure de calcium. Le tout est chauffé pendant 5 minutes dans le four électrique avec un courant de 900 ampères et 45 volts. On obtient ainsi, sous une couche de carbure de calcium en fusion, un culot métallique bien rassemblé, recouvert d'aiguilles cristallines de carbure de chrome.

Nous avons démontré précédemment que le chrome pouvait donner deux carbures bien définis, de formule C^2Cr^3 et CCr^4.

L'analyse des cristaux obtenus dans la préparation précédente montre que le carbure, préparé au moyen de l'oxyde de chrome et du carbure de calcium, répond à la formule C^2Cr^3.

Nous avons obtenu, en effet, les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie.
Chrome...............	86.57	86.60	86.58	88.66
Carbone...............	12.97	13.25	13.22	13.33

Ce carbure renfermait des traces de calcium et de fer.

Carbure de molybdène. — L'oxyde de molybdène, nécessaire à ces expériences, a été préparé par la calcination du molybdate d'ammoniaque; il répond à la formule MoO^2. On a mélangé rapidement 250 gr. de cet oxyde avec 200 gr. de carbure de calcium, et le tout a été chauffé au four électrique pendant 5 à 6 minutes (900 ampères et 50 volts). Le culot, obtenu après refroidissement, a été projeté dans l'eau, l'excès de carbure de calcium s'est rapide-

ment décomposé et l'on a recueilli des fragments cristallins présentant l'aspect et toutes les propriétés du carbure de molybdène Mo^2C.

A l'analyse, ces cristaux nous ont fourni : Mo, 94.32; C, 5.68. La théorie pour Mo^2C exigerait : Mo, 94.12; C, 5.88.

Carbure de tungstène. — Le mélange d'acide tungstique et de carbure de calcium a été chauffé dans les mêmes conditions. Après traitement par l'eau, on a retiré des fragments à aspect cristallin ou des globules fondus qui étaient entièrement formés de carbure de tungstène. Ce composé renfermait : Tu, 96.71 ; C, 3.02, ce qui correspond à la formule CTu^2 pour laquelle $C = 3.16$ et $Tu = 96.84$.

Carbure de titane. — Nous avons chauffé au four électrique, dans un tube de charbon, pendant 6 minutes (900 ampères, 45 volts), le mélange correspondant à la formule $TiO^2 + C^2Ca$; soit acide titanique, 160 gr., et carbure de calcium, 128 gr.

Le culot était parfois mal fondu, mais il renfermait toujours un excès de carbure de calcium. Au contact de l'eau, la matière se désagrège en donnant une poussière cristalline très dense. Le tout est épuisé d'abord par de l'acide acétique faible et froid et ensuite par de l'acide acétique étendu et bouillant.

On obtient ainsi de petits cristaux très nets, possédant toutes les propriétés du carbure de titane, que nous avons décrit précédemment et ayant la composition suivante :

	1.	2.	Théorie pour TiC.
Titane	82.05	80.70	80.64
Carbone	19.08	»	19.36

Siliciure de carbone. — L'action réductrice du carbure de calcium fondu peut s'appliquer à la silice aussi bien qu'aux oxydes métalliques. Nous avons chauffé au four électrique un mélange de cristal de roche en poudre et de carbure de calcium répondant à la formule $SiO^2 + C^2Ca$, et, après fusion de la masse et décomposition par l'eau, nous avons séparé une grande quantité de cristaux, bien nets et faciles à caractériser, de siliciure de carbone ou carborundum. Ces cristaux transparents sont incolores ou légèrement bleutés.

Le carbure de calcium étant aujourd'hui un produit industriel, cette réaction pourra peut-être s'appliquer à la préparation du carborundum.

Dans les doubles réactions que nous venons d'indiquer rapidement, nous n'avons employé que des composés oxygénés dont le corps simple, uni à l'oxygène, était capable de fournir un carbure

défini et cristallisé. La réaction sera différente si nous faisons agir sur ce carbure de calcium un oxyde métallique dont le métal ne produit pas de carbure.

Action du carbure de calcium sur l'oxyde de plomb. — Nous avons chauffé au four Perrot 100 gr. de litharge et 6 gr. de carbure de calcium. Ces proportions répondent à l'équation suivante :

$$C^2Ca + 5PbO = 2CO^2 + CaO + 5Pb.$$

Nous avons obtenu un culot de plomb de 65 gr. et une scorie qui renfermait encore du métal disséminé dans la masse. La réaction est identique si nous doublons la quantité de carbure de calcium.

Ce dernier corps agit donc ici encore comme réducteur ; mais comme le plomb ne fournit pas de carbure, le métal seul est mis en liberté.

Nous devons rappeler, à propos de ces expériences, que M. Warren (*Chem. News*, janvier 1897, p. 2) avait déjà étudié l'action du carbure de calcium sur la litharge et qu'il avait indiqué, dans cette réaction, la formation d'un alliage de plomb et de calcium. Le plomb que nous avons obtenu dans nos expériences ne renfermait que des traces de calcium (1).

Oxyde de bismuth. — La réduction de l'oxyde de bismuth (315 gr.) par le carbure de calcium (43 gr.) nous a donné de même un culot de bismuth métallique, à cassure cristalline, ne renfermant pas de calcium.

Oxyde d'étain. — 45 gr. de bioxyde d'étain et $12^{gr},5$ de carbure de calcium ont été chauffés pendant 1/2 heure au four Perrot. Après la réaction, il est resté un mélange de chaux et de poussière d'étain, très divisée et facilement oxydable, que l'on a réunie en un culot par fusion sous l'acide borique. Cet étain ne renfermait pas de calcium.

Pour que ces expériences de double décomposition par le carbure de calcium fournissent des résultats probants, il faut avoir soin que le carbure employé ne renferme pas d'impuretés. Dans nos premiers essais, nous avions employé un carbure de calcium impur et nous avons remarqué que tout le silicium et le fer qui se trouvaient dans ce composé avaient passé dans le carbure métal-

(1) Pour déceler la présence du calcium, nous avons attaqué 10 gr. de ce métal par l'acide nitrique. Le plomb a été ensuite séparé par l'hydrogène sulfuré. Après ébullition et filtration, le liquide est concentré, puis neutralisé par l'ammoniaque. Par addition d'oxalate d'ammoniaque, nous n'avons obtenu qu'un très léger louche d'oxalate de calcium.

lique formé par double décomposition. Dès lors, nous n'avons plus utilisé que du carbure de calcium préparé au moyen de chaux de marbre et de charbon de sucre.

Conclusions. — En résumé, le carbure de calcium en fusion réagit avec énergie sur les oxydes. Si ce métal ne s'unit pas au carbone, comme le plomb, l'étain et le bismuth, il est mis en liberté et, dès lors, il peut être séparé ou il peut se combiner aux corps présents, suivant les conditions de l'expérience.

Si le métal ou le métalloïde de l'oxyde peut se carburer, il se produit avec le carbure de calcium fondu une double décomposition, suivant la formule :

$$RO + CaC^2 = RnC + CaO,$$

dans laquelle R représente un métal quelconque et N un nombre variable d'atomes de carbure.

Nous avons pu préparer, par cette nouvelle méthode, des carbures cristallisés et définis d'aluminium, de manganèse, de chrome, de molybdène, de tungstène, de titane et de silicium, composés que nous avions obtenus au four électrique antérieurement, soit par union directe des deux corps simples, soit par réduction de l'oxyde par le charbon.

N° 215. — Sur les sels complexes du platine : oxalates et chlorures ; par M. M. VÈZES.

I. — Peu de relations expérimentales ont été établies jusqu'ici entre deux classes de combinaisons salines du platine : d'une part, les platooxalates, correspondant à la formule générale $Pt(CO^2.CO^2)^2M^2$, dans laquelle M représente un atome d'un métal monovalent, et, d'autre part, les chlorures, chloroplatinites $PtCl^4M^2$ et chloroplatinates $PtCl^6M^2$, qui sont les plus usuels parmi les sels complexes du platine. En particulier, les platooxalates paraissant se rattacher, par leurs propriétés et leur constitution, au type des platosels PtX^4M^2, auquel appartiennent les chloroplatinites, il semble qu'ils doivent également pouvoir leur être rattachés par leur mode de préparation, et qu'il doit être possible de les obtenir directement, à partir des chloroplatinites, par des réactions d'échange. Néanmoins, les méthodes par lesquelles ils ont été préparés jusqu'à présent ne reposent sur aucune de ces relations si simples; toutes prennent, comme point de départ immédiat, des oxydes plus ou moins bien définis et difficiles à obtenir. De telle sorte que ces méthodes, compliquées au point de vue théorique,

sont en outre d'un emploi peu commode, et, comme on va le voir, malaisément applicables à la préparation de quantités notables de matière.

Dœbereiner (*Pogg. Ann.*, t. **28**, p. 180; 1833), qui obtint le premier un dérivé oxalique du platine, le préparait au moyen d'un platinate de sodium mal défini et mal cristallisé, obtenu en maintenant longtemps à 100° un mélange d'acide chloroplatinique et de carbonate de sodium, et paraissant correspondre à la formule $Pt^3O^7Na^2,6H^2O$. Ce corps se dissout, avec dégagement de gaz carbonique, dans une solution chaude d'acide oxalique, à laquelle il communique une couleur très foncée. La liqueur obtenue, abandonnée au refroidissement, devient verte, puis bleue, et fournit un dépôt de fines aiguilles rouge cuivre, que Dœbereiner, sans les avoir analysées, envisage comme l'oxalate platineux C^2O^4Pt.

Souchay et Lenssen, dans un travail étendu sur les oxalates métalliques (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **105**, p. 256; 1858), ont répété l'expérience de Dœbereiner, analysé le produit qu'elle fournit, et attribué à ce produit la formule $C^2O^4Pt + C^2O^4Na^2 + 4H^2O$ d'un oxalate double de platine et de sodium.

Söderbaum enfin, qui a fait, de 1885 à 1888, une étude détaillée des dérivés oxaliques du platine [Studier.öfver Platooxalylföreningar (*thèse Upsal*, 1888)], a préparé le même sel en employant, lui aussi, la réaction de Dœbereiner, mais en en précisant mieux les conditions. Il prépare le platinate de sodium par l'action du chloroplatinate $PtCl^6Na^2$ sur un excès de soude fondue, opération difficile à conduire et qu'il est dangereux d'effectuer sur plus de 15 gr. de matière à la fois. Le platinate obtenu, mélangé de carbonate de sodium, est ensuite dissous dans une solution d'acide oxalique chauffée au bain-marie; il importe ici de ne pas laisser la température dépasser 70°, sinon une partie du platine pourrait être réduite à l'état métallique. Pour la même raison, il convient de n'opérer que sur de petites quantités de matières : Söderbaum n'employait à chaque opération que 4 gr. de platinate. On voit par ces détails combien la méthode de Dœbereiner, même perfectionnée par Söderbaum, est compliquée, incommode et inapplicable à une préparation en grand.

Le produit ainsi obtenu par Söderbaum est identique aux aiguilles rouge cuivre analysées par Souchay et Lenssen. Mais cet auteur, au lieu de l'envisager comme un oxalate double de platine et de sodium, le considère comme un sel complexe, un platooxalate, et le représente en conséquence par la formule $Pt(CO^2.CO^2)^2Na^2 + 4H^2O$. Il justifie cette formule unitaire en préparant, à partir de ce sel

sodique, les platooxalates de la plupart des autres métaux et un acide platooxalique $Pt(CO^2.CO^2)^2H^2 + 2H^2O$, duquel dérivent tous les sels précédents.

Ces sels possèdent tous une couleur foncée, analogue à celle du sel de sodium qui vient d'être décrit. Mais la plupart, lorsqu'on les fait recristalliser en solution légèrement alcaline, se transforment en cristaux de couleur claire, différant totalement des cristaux précédents par leur aspect et par leur forme, et possédant néanmoins, à très peu de chose près, la même composition. Söderbaum, qui a observé le premier ce curieux cas d'isomérie, et, après lui, Werner (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **3**, p. 317; 1893), ont cherché à l'expliquer par des considérations stéréochimiques. Il est plus vraisemblable d'admettre, comme Werner en a récemment émis l'hypothèse (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **12**, p. 50; 1896), que les platooxalates de la série peu colorée sont seuls des platooxalates proprement dits, et correspondent seuls aux formules indiquées plus haut; les sels de la série foncée étant des produits d'addition de ces platooxalates avec de petites quantités de platisels inconnus, correspondant à des formules telles que $Pt(CO^2.CO^2)^2Cl^2M^2$, $Pt(CO^2.CO^2)^2Br^2M^2$ ou $Pt(CO^2.CO^2)^2OM^2$.

Cette hypothèse est rendue assez vraisemblable par l'existence déjà constatée, parmi les sels de platine, d'autres combinaisons d'addition du même genre, par exemple les soi-disant platicyanures de Hadow (*Chem. Soc.*, t. **13**, p. 106; 1860) qui correspondent en réalité à la formule $5PtCy^4M^2 + PtCy^4Cl^2M^2$; et aussi par ce fait que l'on passe aisément des platooxalates clairs à leurs soi-disant isomères rouge-cuivre par oxydation ménagée, au moyen d'un peu de chlore ou de brome (Werner, *loc. cit.*).

On le voit, aucune des méthodes de préparation indiquées jusqu'à présent n'est d'un emploi commode; aucune n'utilise les relations de composition que présentent les platooxalates avec les autres platosels et, en particulier, avec les chloroplatinites.

II. — Il est cependant possible de passer directement du chloroplatinite de potassium au platooxalate correspondant, duquel pourront ensuite être déduits tous les autres platooxalates : l'échange n'a pas lieu en liqueur acide, l'acide oxalique, même employé en excès, n'étant pas capable de déplacer dans ces sels l'acide chlorhydrique; mais il est, au contraire, facile à effectuer en liqueur neutre.

Dans une solution chaude et concentrée de chloroplatinite de potassium, ajoutons un excès d'oxalate neutre de potassium; nous verrons la liqueur, primitivement rouge foncé, prendre une cou-

leur beaucoup plus claire, et elle abandonnera par refroidissement des prismes jaune paille, agissant sur la lumière polarisée. Ces caractères suffisent pour distinguer ces cristaux du chloroplatinite qui est rouge foncé, du chloroplatinate qui est isotrope, ou de l'oxalate de potassium qui est incolore. L'analyse montre, en effet, que ces cristaux sont identiques au platooxalate clair de Söderbaum :

	CALCULÉ.		TROUVÉ.				SÖDERBAUM.
			I.	II.	III.	IV.	
Pt	194.8	40.16	»	»	40.45	»	40.35
2K	78.3	16.14	»	»	16.07	»	16.16
4C	48.0	9.89	»	»	»	10.36	»
8O	128.0	26.39	»	»	»	»	»
$2H^2O$	36.0	7.42	7.34	7.28	7.29	»	7.56
$Pt(CO^2.CO^2)^2K^2,2H^2O$	485.1	100.00					

Ce sel se trouve ainsi obtenu par la réaction régulière de double décomposition :

$$PtCl^4K^2 + 2CO^2K.CO^2K = Pt(CO^2.CO^2)^2K^2 + 4KCl.$$

Cette réaction, qui rappelle, on le voit, la préparation du platonitrite de potassium par le chloroplatinite et un excès d'azotite de potassium, constitue ainsi le moyen le plus simple que l'on puisse employer pour préparer le platooxalate clair de potassium. Elle justifie l'opinion de Werner, citée plus haut, d'après laquelle le platooxalate clair serait le platosel normal correspondant au chloroplatinite.

Le passage inverse du platooxalate de potassium au chloroplatinite se produit tout aussi facilement, mais en liqueur acide, comme l'a déjà observé Söderbaum (*loc. cit.*, p. 74). Il suffit d'ajouter à la solution de platooxalate un excès d'acide chlorhydrique pour faire passer sa couleur du jaune au rouge; après concentration à chaud, elle abandonne par refroidissement du chloroplatinite de potassium :

$$Pt(CO^2.CO^2)^2K^2 + 4HCl = PtCl^4K^2 + 2CO^2H.CO^2H.$$

Le platooxalate de potassium peut également être obtenu d'une façon directe à partir du chloroplatinate de potassium, par une réac-

tion analogue à celle qui permet de le préparer à partir du chloroplatinite.

Chauffons, en effet, à l'ébullition une solution, aussi concentrée que possible, de chloroplatinate de potassium, et ajoutons lui de l'oxalate neutre de potassium en excès (plus de 3 molécules par molécule du sel). Du gaz carbonique se dégage aux dépens d'une partie de l'oxalate qui réduit le platisel à l'état de platosel, et, après une longue ébullition, la liqueur abandonne par refroidissement des cristaux jaune clair de platooxalate de potassium. Ces cristaux, qui sont exempts de chloroplatinate, si l'ébullition a été suffisamment prolongée, sont du reste faciles à distinguer de ce sel, soit par leur couleur plus claire, soit surtout par leur action sur la lumière polarisée. La transformation du chloroplatinate en platooxalate peut dès lors être représentée par l'équation :

$$PtCl^6K^2 + 3CO^2K.CO^2K = Pt(CO^2.CO^2)^2K^2 + 2CO^2 + 6KCl.$$

Elle fournit un nouveau moyen de préparer directement, à partir des composés les plus usuels du platine, des quantités notables de platooxalate de potassium.

Comme on le voit par les faits qui viennent d'être cités, les relations théoriques qui unissent les platooxalates aux chlorures complexes du platine, fournissent des méthodes simples et pratiques pour la préparation de ces sels ; inversement, ces relations sont justifiées par l'existence de ces méthodes de préparation.

(Université de Bordeaux, laboratoire de chimie minérale de la Faculté des sciences.)

N° 216. — Nouveau mode de préparation du chloroplatinite de potassium ; par M. M. VÈZES.

I. — De tous les composés du platine, le chloroplatinite de potassium $PtCl^4K^2$ est celui qui présente le plus d'intérêt au point de vue des applications : c'est, en effet, sous forme de chloroplatinite de potassium que le platine est utilisé par les photographes pour l'obtention de ces épreuves positives inaltérables que l'on connaît sous le nom de « photographies au platine » et dont la vogue va toujours en croissant. Or, les méthodes employées jusqu'à présent pour la préparation de ce sel sont loin de présenter les conditions de simplicité et d'économie qu'exige un mode de production véritablement industriel.

Le chloroplatinite de potassium peut en effet être obtenu, soit à partir du platine métallique, soit à partir du chloroplatinate de

potassium. Dans le premier cas, la méthode la plus habituellement employée est celle de Claus. On transforme le métal en acide chloroplatinique par dissolution dans l'eau régale, évaporation à sec et reprise par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; on réduit cet acide, en solution étendue et chaude, par un courant de gaz sulfureux, qui le transforme en acide chloroplatineux ; enfin, la liqueur obtenue, additionnée d'une quantité équivalente de chlorure de potassium, fournit, par refroidissement, le chloroplatinite cristallisé. Cette méthode, on le voit, est longue et compliquée ; de plus, la réduction de l'acide chloroplatinique par le gaz sulfureux est une opération assez délicate à effectuer, un excès de gaz sulfureux pouvant transformer l'acide chloroplatineux en composés platosulfureux difficiles à détruire ; de sorte qu'une surveillance attentive et de fréquents essais sont nécessaires pour arrêter à temps le courant de gaz sulfureux.

A côté de la méthode de Claus, il convient d'en citer deux autres, qui n'en diffèrent que par le moyen employé pour passer de l'acide chloroplatinique à l'acide chloroplatineux. Dans la méthode de Magnus (*Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. **40**, p. 110 ; 1829) on évapore à sec la solution d'acide chloroplatinique et l'on chauffe le résidu à une température d'environ 350°. De l'eau, du gaz chlorhydrique et du chlore se dégagent, et il reste du chlorure platineux $PtCl^2$, insoluble dans l'eau, mais soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique en donnant une solution d'acide chloroplatineux. Mais, comme l'a montré Pigeon (*Ann. Chim. Phys.*, 7e série, t. **2**, p. 446 ; 1894), cette décomposition de l'acide chloroplatinique par la chaleur ne se produit d'une façon complète que si on l'effectue dans le vide, en présence de potasse fondue, à la température d'ébullition du mercure : sans ces précautions, difficiles à employer dans une opération industrielle, le rendement en choroplatinite est très médiocre. Enfin, la méthode de Pigeon (*C. R.*, t. **120**, p. 681 ; 1895) consiste à saturer l'acide chloroplatinique par du carbonate de baryum, et à chauffer au bain-marie la solution obtenue avec une quantité strictement équivalente de dithionate de baryum. Celui-ci passe à l'état de sulfate qui se précipite, et la liqueur filtrée ne contient plus que de l'acide chloroplatineux avec un excès d'acide chlorhydrique. Cette élégante méthode fournit un rendement excellent ; mais elle a le double inconvénient, au point de vue industriel, d'exiger des pesées précises et d'employer comme réducteur un sel relativement coûteux.

II. — D'autre part, le chloroplatinite de potassium peut également être obtenu à partir du chloroplatinate $PtCl^6K^2$, par réduction

directe de ce sel. Les méthodes de prépar ion basées sur ce principe seront *a priori* les plus avantageuses de toutes, attendu que c'est sous forme de chloroplatinate de potassium (1) que se retrouve finalement le platine dans la plupart des opérations que l'on peut avoir à faire subir à ses combinaisons : les résidus de platine sont toujours constitués par du chloroplatinate, comme ceux d'argent par du chlorure. Il y a évidemment avantage à régénérer ces résidus par transformation directe en chloroplatinite, sans passage à l'état métallique, de même qu'il y aurait avantage à régénérer les résidus d'argent par transformation directe du chlorure en azotate, sans passage à l'état d'argent métallique.

Deux méthodes ont été proposées pour la réduction directe du chloroplatinate de potassium en chloroplatinite. Böttger (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. **91**, p. 251 ; 1864) traite la solution du chloroplatinate par un courant d'hydrogène sulfuré, qui réduit une partie du sel à l'état de chloroplatinite, mais en précipite aussi la majeure partie à l'état de sulfure : le rendement en chloroplatinite est donc peu élevé. Thomsen (*Journ. f. prakt. Ch.*, 2e série, t. **15**, p. 295 ; 1877) chauffe le chloroplatinate solide avec un peu d'eau et un excès de chlorure cuivreux, qui le réduit en passant à l'état de chlorure cuivrique. La liqueur foncée qui en résulte, séparée par filtration de l'excès de chlorure cuivreux et du chloroplatinate non réduit, abandonne par refroidissement des cristaux de chloroplatinite. Mais ces cristaux retiennent toujours un peu de cuivre dont la séparation exige plusieurs lavages à l'alcool ; de plus, le rendement en chloroplatinite est médiocre. Groger (*Zeit. angew. Ch.*, p. 152 ; 1897) a amélioré la méthode de Thomsen au point de vue du rendement, en ajoutant au mélange de la poudre de zinc : il obtient ainsi 76 0/0 du rendement théorique. Mais il est évident que cette addition ne saurait constituer une amélioration au point de vue de la pureté du produit obtenu.

On voit par cet exposé quel perfectionnement réclame la préparation industrielle du chloroplatinite de potassium : une méthode simple de réduction du chloroplatinate, n'employant que des réducteurs peu coûteux, n'exigeant pas de précautions particulières et fournissant, avec un bon rendement, un produit parfaitement exempt de métaux étrangers.

III. — On a vu dans la note qui précède comment le chloropla-

(1) Les résidus de platine contiennent parfois aussi du chloroplatinate d'ammonium ; mais il est facile de transformer celui-ci en sel de potassium par ébullition avec de la potasse.

tinate de potassium peut être transformé en platooxalate, par l'action d'un excès d'oxalate neutre de potassium, en liqueur étendue et bouillante :

$$PtCl^6K^2 + 3CO^2K.CO^2K = Pt(CO^2.CO^2)^2K^2 + 2CO^2 + 6KCl.$$

D'autre part, le platooxalate ainsi obtenu peut être aisément transformé en chloroplatinite par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique. L'ensemble de ces deux réactions constitue ainsi un procédé de transformation du chloroplatinate de potassium en chloroplatinite, procédé remplissant, au moins en partie, les conditions théoriques indiquées à la fin du paragraphe précédent.

Ce procédé, il est vrai, n'est pas absolument direct, puisqu'il exige la production d'un terme de passage, le platooxalate, qu'il faudra faire cristalliser et séparer de son eau-mère, pour pouvoir le transformer ensuite en chloroplatinite. De plus, la faible solubilité du chloroplatinate dans l'eau, même bouillante, permet difficilement d'effectuer en une seule opération, sur des quantités notables de ce sel, sa transformation en platooxalate.

IV. — Ces inconvénients peuvent être totalement évités par une importante modification apportée à la réaction qui vient d'être signalée. Cette réaction (transformation du chloroplatinate en platooxalate) peut être considérée comme s'effectuant en deux phases : dans l'une, le chloroplatinate est réduit par une molécule d'oxalate, dont tout le carbone est éliminé à l'état de gaz carbonique :

$$PtCl^6K^2 + CO^2K.CO^2K = PtCl^4K^2 + 2CO^2 + 2KCl;$$

dans l'autre, le chloroplatinite formé est transformé en platooxalate par échange avec les deux autres molécules d'oxalate :

$$PtCl^4K^2 + 2CO^2K.CO^2K = Pt(CO^2.CO^2)^2K^2 + 4KCl.$$

Il résulte de là que l'on devra pouvoir réaliser directement la réduction du chloroplatinate en chloroplatinite, en produisant seulement la première phase de l'opération précédente, c'est-à-dire en employant seulement une molécule d'oxalate par molécule du sel.

C'est bien ce que l'expérience vérifie : et de là résulte un mode de préparation du chloroplatinite remplissant parfaitement toutes les conditions théoriques indiquées plus haut. En particulier, il exigera trois fois moins d'oxalate que le procédé précédent, et, de plus, il pourra aisément être appliqué en grand, car il ne sera plus nécessaire ici d'employer une quantité d'eau suffisante pour dissoudre tout le chloroplatinate employé.

Le mode opératoire sera alors le suivant. Le chloroplatinate est mis en suspension dans une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, même à chaud (1 litre pour 100 gr. de chloroplatinate, par exemple; il n'y aurait même pas d'inconvénient à réduire encore davantage cette proportion d'eau). On ajoute une molécule d'oxalate neutre de potassium par molécule du sel (soit 37 gr. d'oxalate cristallisé $CO^2K.CO^2K + H^2O$ pour 100 gr. de chloroplatinate), et l'on porte à l'ébullition. L'oxalate se dissout et réagit sur la partie dissoute du chloroplatinate : il se dégage du gaz carbonique et la solution, d'abord jaune foncé, passe au rouge. Le chloroplatinate se dissout ainsi peu à peu en passant à l'état de chloroplatinite, et finalement, au bout de quelques heures d'ébullition, tout est dissous : la liqueur rouge foncé obtenue abandonne par refroidissement du chloroplatinite parfaitement pur. Le poids des cristaux ainsi obtenus du premier coup dépend naturellement de la concentration plus ou moins grande que la liqueur a subie pendant l'ébullition : pour une concentration convenable, il peut dépasser 80 0/0 du poids théorique de chloroplatinite correspondant au chloroplatinate employé. Par addition d'alcool aux eaux-mères, il est d'ailleurs facile de précipiter à peu près complètement le reste du sel.

En résumé, la préparation du chloroplatinite de potassium peut être aisément et économiquement réalisée à partir du chloroplatinate de potassium, par réduction directe de ce sel, mis en suspension dans l'eau bouillante, au moyen d'une quantité équivalente d'oxalate neutre de potassium.

(Université de Bordeaux, laboratoire de chimie minérale de la Faculté des sciences.)

N° 217. — Sur les éthers phosphoriques de l'alcool méthylique; par M. J. CAVALIER.

Schiff (1) a obtenu l'*acide monométhylphosphorique* $PO^4(CH^3)H^2$ en versant goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore dans l'alcool méthylique et l'*acide diméthylphosphorique* $PO^4(CH^3)^2H$, en versant inversement l'alcool méthylique dans l'oxychlorure. Lossen et Kohler (2) préparent le premier acide par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool, et le second par saponification de l'éther neutre.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. **102**, p. 337.
(2) *Lied. Ann. Ch.*, t. **262**, p. 195.

J'ai trouvé avantageux, pour la préparation de ces deux acides, d'employer uniquement l'action de P^2O^5 sur CH^3OH; cette réaction donne en effet, simultanément, les deux corps avec un rendement suffisant.

L'alcool méthylique est additionné de son volume d'éther anhydre pour éviter une réaction trop énergique; on y projette peu à peu, en évitant un trop grand échauffement, l'anhydride phosphorique en quantité un peu inférieure à celle qui correspond à la réaction

$$P^2O^5 + 3CH^3OH = PO^4(CH^3)H^2 + PO^4(CH^3)^2H.$$

On chasse l'éther et on ajoute de l'eau. La liqueur aqueuse renferme alors les deux acides éthers et de l'acide phosphorique. La séparation de ces trois corps est facile, grâce à la différence de solubilité des sels de baryum.

On sature au carbonate de baryum, puis à la baryte jusqu'à neutralité à la *phtaléine*, et on lave. Le phosphate dibarytique formé reste insoluble. La liqueur évaporée à chaud laisse déposer des paillettes de *monométhylphosphate neutre de baryum*, moins soluble à chaud qu'à froid. Les eaux mères, après concentration suffisante, donnent par refroidissement une masse jaunâtre très soluble, mal cristallisée, qui est le *diméthylphosphate de baryum*.

Une préparation portant sur 405 gr. de P^2O^5 a donné environ 500 gr. de monométhylphosphate et 150 gr. de diméthylphosphate; ce qui, pour l'équation précédente, donne un rendement de 65 0/0 pour le premier sel et de 30 0/0 pour le second.

Monométhylphosphate neutre de baryum $PO^4(CH^3)Ba + H^2O$. — Les paillettes cristallisées qui se déposent à chaud ont pour formule $PO^4(CH^3)Ba + H^2O$; la molécule d'eau s'en va lentement à 100°. Ce sel est peu soluble dans l'eau et plus à froid qu'à chaud.

100 gr. de dissolution renferment :

	Sel anhydre.
	gr
A 15°	1,83
40°	1,42
70°	0,62

Cette solubilité décroissante se retrouve dans le sel correspondant de l'éther allylique (1). Pour l'éther éthylique, Pelouze (2) a trouvé un maximum de solubilité vers 45°.

La très faible solubilité du méthylphosphate neutre de baryum

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 13, p. 885; 1895.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, t. 52, p. 37.

rend fort laborieuse la purification par cristallisation d'une quantité notable de produit.

Le sel acide de baryum, au contraire, est très maniable, très facilement purifiable.

Aucun sel acide de l'acide $PO^4(CH^3)H^2$ n'avait été signalé jusqu'ici.

MONOMÉTHYLPHOSPHATES ACIDES. — On les prépare facilement en s'appuyant sur l'action de l'acide $PO^4(CH^3)H^2$ sur les réactifs colorés.

La neutralité au *méthylorange* est obtenue par l'addition à une molécule acide d'*une* molécule d'alcali; la neutralité à la *phtaléine*. par l'addition de *deux* molécules d'alcali.

Ce résultat est identique à celui que j'ai signalé antérieurement pour les acides éthyl et allylphosphoriques (1). MM. H. Imbert et Astruc l'ont étendu à l'acide glycérophosphorique (2) et M. Belugou à l'acide phénylphosphorique (3). Il paraît donc être général : tous les éthers monoalcoylphosphoriques se comportent comme l'acide phosphorique vis-à-vis du méthylorange et de la phtaléine.

Il en résulte que les sels acides $PO^4(CH^3)MH$ sont neutres au méthylorange.

Sel de baryum $[PO^4(CH^3)H]^2Ba + H^2O$. — Au sel neutre en suspension dans l'eau, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à commencement d'acidité au méthylorange. On filtre et concentre à chaud; le sel cristallise abondamment par refroidissement et renferme une molécule d'eau.

Analyse. — Trouvé : Ba, 36.72, 36.73, 36.32; P, 16.54, 16.36; H^2O, 4.86, 5,29 — calculé : 36.34; 16.45; 4.78.

Titrage de l'acidité libre en ajoutant une solution de KOH (1/2N) jusqu'à neutralité à la phtaléine : I, $0^{gr},9700$ ont exigé $10^{cc},20$ (calc. 10,30); II, $1^{gr},6218$ ont exigé $17^{cc},40$ (calc. 17,20).

Solubilité dans l'eau. — 100 gr. de dissolution renferment :

	Sel anhydre.	Sel hydraté.
	gr	gr
A 15°	23,1	24,2
36°	24,0	25,1
60°	24,7	26,2
73°	26,5	27,8
85°	28,6	30,0

(1) *Comptes rendus*, t. **118**, p. 1275 (1894); t. **121**, p. 69 (1895).

(2) *Comptes rendus*, t. **125**, p. 1039; 13 décembre 1897.

(3) *Comptes rendus*, t. **126**, p. 1575; 31 mai 1898.

Cette solubilité est en moyenne 30 fois plus grande que celle du sel neutre.

Elle rend facile la purification d'une assez grande quantité de matière et la préparation d'une solution d'acide suffisamment concentrée.

Les autres sels monométalliques alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent en saturant à froid la solution d'acide monométhylphosphorique par la base ou son carbonate jusqu'à neutralité au méthylorange, évaporant ensuite soit à froid, soit à chaud.

Monométhylphosphate acide de strontium $[PO^4(CH^3)H]^2Sr+H^2O$. — Paillettes blanches, ressemblant au composé barytique, cristallisant par refroidissement avec une molécule d'eau.

Monométhylphosphate acide de calcium $[PO^4(CH^3)H]^2Ca$. — Anhydre, plus soluble que les précédents.

Monométhylphosphate acide de potassium $PO^4(CH^3)KH$. — Cristaux anhydres durs, non déliquescents.

Monométhylphosphate acide d'ammonium $PO^4(CH^3)AzH^4.H$. — Petits cristaux feuilletés, anhydres, fusibles au-dessous de 100° en commençant à perdre de l'ammoniaque.

Monométhylphosphate acide de sodium $PO^4(CH^3)NaH$. — Cristaux très solubles, très déliquescents.

Tous ces composés perdent de l'alcool par calcination et laissent un résidu de métaphosphate.

Les formules sont analogues à celles des composés éthyliques et allyliques correspondants : les sels alcalins sont tous anhydres; les sels de baryum ont même formule $[PO^4RH]^2Ba+H^2O$. Cette analogie ne se retrouve pas aussi complète dans les sels neutres; les sels de baryum, en particulier, diffèrent beaucoup par leur solubilité et leur eau de cristallisation.

Acide diméthylphosphorique $PO^4(CH^3)^2H$. — Le sel de baryum *très* soluble obtenu dans l'action de P^2O^5 sur l'alcool méthylique est du diméthylphosphate de baryum impur, et dans cet état mal cristallisable.

Lossen et Kohler, qui le préparent en partant de l'éther triméthylique, le purifient par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

Il est plus commode de passer par le sel de plomb. Ce composé, obtenu par Schiff en flocons amorphes, est moins soluble dans l'eau que le composé barytique et peut cristalliser facilement.

Le *diméthylphosphate de plomb* $[PO^4(CH^3)^2]^2Pb$ se présente sous forme de fines aiguilles, incolores, plus solubles à chaud qu'à froid, anhydres.

Analyse. — Trouvé : Pb, 45.39; P, 14.69 — calculé : 45.49; 13.62.

Il fond à 155° en un liquide incolore, mobile, se surfondant facilement. Vers 225°, il y a décomposition suivant la réaction

$$[PO^4(CH^3)^2]^2Pb = PO^4(CH^3)^3 + PO^4(CH^3)Pb.$$

Le phosphate triméthylique se volatilise; et le résidu de monométhylphosphate de plomb, après calcination complète, laisse finalement du pyrophosphate de plomb ne renfermant que la moitié du phosphore primitif.

Cette réaction de décomposition est identique à celle que donnent les composés diéthyliques (1)

L'acide diméthylphosphorique s'obtient facilement en solution aqueuse à partir de son sel de plomb par un courant de H^2S. On chasse l'excès par un courant d'air en évitant de chauffer.

Phosphate triméthylique $PO^4(CH^3)^3$. — Lossen et Kohler le préparent par l'action du phosphate d'argent sur l'iodure de méthyle.

La réaction, amorcée en chauffant légèrement, continue d'elle-même; on l'achève au réfrigérant ascendant. Elle est intégrale : si l'iodure de méthyle est en léger excès, tout le phosphate d'argent est transformé en phosphate alcoolique.

La masse est épuisée à l'éther et celui-ci chassé au bain-marie; le résidu est ensuite rectifié dans le vide. Une opération portant sur 280 gr. de PO^4Ag^3, devant donner théoriquement 88 gr. d'éther, a donné :

Produit brut non rectifié	82gr
Produit rectifié passant à température constante..	62

Le phosphate triméthylique est un liquide incolore, d'odeur agréable, soluble dans l'eau, de densité $D_0 = 1,2365$ (Weger (2) donne $D_0 = 1,2378$); $D_{15} = 1,2195$ (Weger donne $D_{15} = 1,2189$), bouillant

A 85° sous une pression de	....	24mm
97 —	....	36
110 —	....	60
192 —	....	762

Weger donne 197° comme point d'ébullition à la pression ordinaire.

L'analyse a donné, trouvé : C, 25.20, 25.23; H, 6.37, 6.69 — calculé : C, 25.71; H, 6.43.

(1) Vögeli, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 49, p. 186.
(2) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 262, p. 191.

N° 218. — Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur les hydrocarbures dérivés des xylènes; par **M. F. BODROUX.**

Dans un travail précédent (1), j'ai montré que si l'on vient à traiter par le brome en excès en présence du bromure d'aluminium un hydrocarbure aromatique à deux chaînes inégales, de formule $C^6H^4<^{R}_{CH^3}$, la chaîne la plus longue R est enlevée, et l'opération donne comme résultat du toluène pentabromé C^6Br^5-CH^3.

J'ai voulu voir si cette réaction était générale c'est-à-dire, si en présence de plusieurs chaînes (CH^3), une chaîne plus longue dans les conditions précédentes était détachée par le brome. Je me suis pour cela adressé aux composés les plus simples du type $C^6H^3\begin{matrix}/R\\-CH^3\\\backslash CH^3\end{matrix}$, et j'ai tout d'abord opéré sur le *diméthyl-1.4-éthyl-2-benzène.*

Cet hydrocarbure obtenu par MM. Jacobsen (2) et Uhlorn (3) a été signalé par eux comme bouillant à 185-186°. Sa formule de constitution

$$\begin{matrix} & C\text{-}CH^3 & \\ CH & & C\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \\ CH & & CH \\ & C\text{-}CH^3 & \end{matrix}$$

montrant qu'il n'a pas d'isomère, j'ai songé à le préparer par la méthode de MM. Friedel et Crafts en partant du xylène para.

J'ai mélangé à cet effet :

Paraxylène	50gr
Bromure d'éthyle	50
Sulfure de carbone	100
Chlorure d'aluminium	10

La réaction a presque immédiatement commencé.

Au bout de vingt quatre heures, j'ai traité par l'eau, décanté, et séché le produit, puis je l'ai distillé en recueillant la portion

(1) *Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, mai 1898.
(2) *Berichte*, t. 19, p. 2516.
(3) *Berichte*, t. 23, p. 2348.

passant entre 170 et 195°, ce qui a donné environ 35 gr. de liquide. Celui-ci rectifié dans un appareil à trois boules a fourni finalement 14 gr. d'hydrocarbure passant entre 185 et 187°.

Ce corps (5 gr.) a été traité par un excès de brome renfermant en solution 1 0/0 d'aluminium. Le produit de l'opération s'est présenté sous la forme d'une poudre blanche (20 gr.) soluble à chaud dans les hydrocarbures aromatiques et dans le chloroforme, cristallisant par refroidissement sous forme de fines aiguilles blanches fusibles sans décomposition à 253°.

Le point de fusion et l'analyse montrent que le corps obtenu est le tétrabromoparaxylène $C^6Br^4<^{CH^3\,(1)}_{CH^3\,(4)}$. On a en effet, trouvé : Br, 75.57 — calculé pour $C^6Br^4<^{CH^3}_{CH^3}$; Br, 75.83.

J'ai ensuite préparé un terme plus élevé de la série le *diméthyl-(1.3)-pseudobutyl-benzène*

$$C^6H^3\begin{cases} CH^3\ (1) \\ CH^3\ (3). \\ C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}$$

Cet hydrocarbure obtenu en suivant les indications de M. Baur (1) et passant entre 202° et 204° a été traité comme précédemment. Après évaporation de l'excès de brome, le produit ayant été lavé avec une solution de potasse, s'est présenté sous la forme d'une poudre blanche, soluble à chaud dans les hydrocarbures et le chloroforme et cristallisant en aiguilles.

Le point de fusion de ce composé et son analyse montrent qu'on a affaire au tétrabromométaxylène $C^6Br^4<^{CH^3\,(1)}_{CH^3\,(3)}$. J'ai en effet, trouvé : Br, 75.45 — calculé pour $C^6Br^4<^{CH^3}_{CH^3}$: Br, 75.83.

Les résultats obtenus permettent donc d'énoncer la règle suivante :

Les hydrocarbures à trois chaînes inégales dérivés des xylènes traités, en présence du bromure d'aluminium, par le brome en excès, perdent leur chaîne longue. Le résultat de l'opération est un xylène tétrabromé.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers.)

(1) *Berichte*, t. 24, p, 2840.

N° 219. — Sur quelques éthers carboniques mixtes du gaïacol et des alcools de la série grasse; par M. Albert MOREL.

Le gaïacol donne naissance à un carbonate dont la formule est :

$$CO<\begin{matrix} \overset{(1)}{O}C^6H^4\overset{(2)}{O}CH^3 \\ \underset{(1)}{O}C^6H^4\underset{(2)}{O}CH^3 \end{matrix}.$$

MM. Béhal et Choay (1) ont indiqué la préparation de cet éther à partir de la portion bouillant à 202-208° de la créosote, dissoute dans la soude, sur laquelle on fait réagir l'oxychlorure de carbone.

Le carbonate de gaïacol fond à 86°; il est peu soluble dans l'alcool et même dans l'éther. Saponifié par la potasse alcoolique, il régénère le gaïacol à l'état de pureté.

Nous avons entrepris de le transformer en carbonates mixtes gaïacoliques et alcooliques, mais nous avons été frappés tout d'abord de la stabilité très grande du carbonate de gaïacol (2).

En effet, tandis que le carbonate de phényle donne par ébullition de 4 jours au sein des alcools seuls, ou de 24 heures au sein des solutions alcooliques des bases organiques, des carbonates mixtes, le carbonate de gaïacol reste à peu près inattaqué dans les mêmes conditions.

Ainsi : l'ébullition avec l'alcool à 95° pendant 4 jours ne donne point de carbonate mixte de gaïacol et d'éthyle. L'ébullition avec l'alcool à 95° et l'urée ou la pyridine ne donne pas d'éther mixte, qu'on n'obtient pas non plus en chauffant pendant 5 heures une molécule de carbonate de gaïacol, et une molécule d'urée dans 6 fois le poids d'alcool à 95 à 120° en tube scellé.

L'ébullition avec l'alcool à 95° et la quinoléine pendant 100 heures finit par donner une faible quantité d'éther mixte.

La diméthylpipérazine qui à l'ébullition au sein des alcools décompose les carbonates de phénol, de naphtols α et β, etc., avec dégagement de CO^2 et formation de phénates, naphtolates, etc., de diméthylpipérazine agit de la même façon sur le carbonate de gaïacol. Nous avons pensé qu'en ménageant l'action de cette base nous pourrions obtenir le carbonate de gaïacol-éthyle. Nous dissolvons au bain-marie et nous chauffons pendant 1/2 heure à 70°

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 703.

(2) Voir Cazeneuve et Morel, Sur un mode général de préparation des éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique (*Bull. Soc. chim.*, 5 août 1898).

une molécule de carbonate de gaïacol dans 4 molécules de diméthylpipérazine en solution aqueuse à 50 0/0 (il ne se dégage pas de CO^2) et nous abandonnons à la température du laboratoire pendant 36 heures. Nous obtenons ainsi avec des rendements de 20 0/0 du carbonate de gaïacol éthyle qui donne de bons chiffres à l'analyse.

Mais nous avons préparé avec de meilleurs résultats les carbonates mixtes du gaïacol en faisant réagir les alcoolates de sodium. Nous avons suivi en cela la méthode décrite dans une note précédente, qui nous a bien réussi avec les carbonates de phénol, de crésol, de naphtols, de thymol, d'eugénol, de chloronaphtol.

En faisant réagir à froid sur le carbonate de gaïacol dissous dans un mélange d'alcool et d'éther, l'alcoolate de sodium dissous dans un grand excès d'alcool, on obtient une solution complète de tous les produits.

On lave à l'eau, puis on distille et on prépare ainsi le carbonate mixte avec des rendements de 60 0/0.

Partie expérimentale. — *Carbonate de gaïacol et de méthyle.*

Préparation. — Nous versons lentement 4 gr. de sodium dissous dans 100 cc. d'alcool méthylique dans une solution de 50 gr. de carbonate de gaïacol dissous dans 100 cc. d'alcool méthylique et 200 cc. d'éther. Nous lavons à l'eau et distillons : nous obtenons une huile incolore qui donne à l'analyse les chiffres suivants : substance, 0gr,3825 ; CO^2, 0gr,8347 ; H^2O, 0gr,1796 — soit en centièmes, trouvé : C, 59.8 ; H, 5.32 — calculé pour $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<OC^6H^4OCH^3}{<OCH^3}$: C, 59.5 ; H, 5.48.

Le carbonate de gaïacol-méthyle est un liquide incolore, à odeur aromatique qui bout à 240° sous la pression ordinaire et à 165° sous 60 mm. Sa densité à 0° est 1,196.

Carbonate de gaïacol et d'éthyle.

MM. Béhal et Choay (1) disent que cet éther peut être obtenu dans la préparation du carbonate de gaïacol. D'après eux dans la réaction du $COCl^2$ sur le gaïacol « il se fait un dérivé monogaïacolé du chlorure de carbonyle $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<OC^6H^4OCH^3}{<Cl}$ qui réagit sur l'alcool avec élévation de température en donnant *probablement* le dérivé

(1) *Loc. cit.*

éthylé correspondant $\left[CO<^{OC^6H^4OCH^3}_{OC^2H^5}\right]$ ce qui diminue le rendement en carbonate de gaïacol cristallisé. »

Nous l'avons obtenu en soumettant à l'ébullition prolongée le carbonate de gaïacol, l'alcool et la quinoléine pendant 100 heures, ou en chauffant pendant 1/2 heure à 70° et en laissant reposer une solution aqueuse à 50 0/0 de diméthylpipérazine avec le carbonate de gaïacol et l'alcool.

Préparation. — Nous faisons réagir 4 gr. de sodium dissous dans 100 cc. d'alcool absolu sur 50 gr. de carbonate de gaïacol dissous dans 200 cc. d'éther et 100 cc. d'alcool absolu. Nous lavons à l'eau et distillons. Nous obtenons ainsi 30 gr. de carbonate mixte pur. L'analyse donne : substance 0gr,4732; CO^2, 1gr,0530; H^2O, 0gr,2855 — soit en centièmes, trouvé : C, 60.68; H, 6.70 — calculé pour $CO<^{OC^6H^4OCH^3}_{OC^2H^5}$: C, 61.22; H, 6.12.

Cet éther est un liquide incolore à odeur vanillée agréable : il bout à 145° sous 30 mm. et à 175-180° sous 50 mm.

Sa densité à 0° est 1,150 et à + 20° 1,128.

Carbonate de gaïacol et de propyle.

Préparation. — Nous versons dans 75 gr. de carbonate de gaïacol dissous dans 100 cc. d'alcool propylique et 200 cc. d'éther, 6 gr. de sodium dissous dans 100 cc d'alcool propylique.

Nous lavons à l'eau et distillons. L'analyse donne : substance, 0gr,3385; CO^2, 0gr,7810; H^2O, 0gr,2196 — soit en centièmes, trouvé : C, 62.9; H, 7.3 — calculé pour $CO<^{OC^6H^4OCH^3}_{OC^3H^7}$: C, 62.8; H, 6.66.

Cet éther est un liquide incolore bouillant à 201-202° sous 90 mm. Sa densité à 0° est 1,116.

Carbonate de gaïacol et de butyle.

Nous faisons réagir 6 gr. de sodium dissous dans 200 cc. d'alcool isobutylique et 75 gr. de carbonate de gaïacol dissous dans 200 cc. d'éther et 100 cc. d'alcool isobutylique.

Nous lavons à l'eau, nous distillons et nous obtenons 40 gr. de carbonate mixte. L'analyse donne : substance, 0gr,3668; H^2O, 0gr,2427; CO^2, 0gr,8634 — soit en centièmes, trouvé : H, 7.35: C, 64.196 — calculé pour $CO<^{OC^6H^4OCH^3}_{OC^4H^9}$: H, 7.14; C, 64.28.

Cet éther est un liquide incolore qui bout à 195-210° sous 60 à 50 mm. Sa densité à 0° est 1,092.

Carbonate de gaïacol et d'isoamyle.

Nous faisons réagir 25 gr. de carbonate de gaïacol dissous dans 100 cc. d'éther et 100 cc. d'alcool isoamylique et 2 gr. de sodium dissous dans 200 cc. d'alcool isoamylique. Nous lavons à l'eau, distillons et obtenons 4 gr. de carbonate mixte, et une quantité plus forte de carbonate double d'amyle.

Nous avons aussi obtenu cet éther en chauffant 25 gr. de carbonate de gaïacol, 25 gr. de pyridine dans 100 cc. d'alcool isoamylique pendant 24 heures au bain-marie. Après lavage à l'eau chlorhydrique et distillation nous avons obtenu de bons rendements en carbonate mixte. Nous faisons remarquer ici que l'alcool éthylique ne décomposerait pas le carbonate de gaïacol dans ces conditions. Il semble que dans les carbonates, l'alcool remplace d'autant plus facilement les phénols que son poids moléculaire est plus élevé. Nous décrirons dans une prochaine note des réactions comparatives qui indiqueront la facilité d'action des différents alcools sur les éthers carboniques. L'analyse du carbonate de gaïacol isoamyle donne : substance, $0^{gr},2439$; H^2O, $0^{gr},1580$; CO^2, $0^{gr},5920$ — soit en centièmes, trouvé : C, 66.2; H, 7.19 — calculé pour $CO{<}^{OC^6H^4OCH^3}_{OC^5H^{11}}$: C, 66.9; H, 7.26.

Cet éther bout à 200-210° sous 60 mm. Sa densité à 0° est 1,081.

Dans une prochaine note nous décrirons les carbonates mixtes des alcools de la série grasse et des naphtols α et β, des crésols o. m. et p. du thymol, de l'eugénol, du chlorophénol.

(Travaux faits au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N° 220. — Sur l'ionone provenant de l'essence de lemon-grass; par M. F. TIEMANN.

Le citral est la seule aldéhyde non saturée de la série grasse répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$, qui ait été trouvée jusqu'ici dans les essences naturelles. Sa constitution chimique a été déterminée aussi bien par voie analytique que par voie synthétique; il doit être représenté par la formule :

$$(CH^3)^2.C{=}CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH.COH$$

Cette constitution permet de prévoir que le citral est formé d'un mélange des 2 modifications stéréo-isomériques suivantes :

$$(CH^3)^2.C{=}CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle H.C.CHO}{\overset{}{C}}.CH^3\ ,$$

$$(CH^3)^2.C{=}CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle HOC.C.H}{\overset{}{C}}.CH^3\ .$$

Il est probable que ces deux modifications sont susceptibles de se transformer facilement l'une dans l'autre. Il n'existe actuellement aucune observation qui permette de conclure à la possibilité d'isoler l'une ou l'autre de ces deux formes stéréo-isomériques.

Jusqu'ici on n'a trouvé des quantités notables de citral que dans l'essence de citronelle (7 à 8 0/0) et dans l'essence de lemon-grass (80-85 0/0). L'essence de lemon-grass est par conséquent le point de départ exclusif de la fabrication industrielle du citral ; les portions aldéhydiques de l'essence de lemon-grass constituent le citral commercial.

Dans l'essence de lemon-grass on trouve, outre le citral, des terpènes actifs ; on y a rencontré également du géraniol, des éthers du géraniol et de la méthylheptènone; cette dernière accompagne généralement les corps de la série du citral qui se trouvent dans la nature. Le citral est la seule partie essentielle de nature aldéhydique renfermée dans l'essence de lemon-grass. Ce dernier point résulte des expériences qui vont être décrites.

Extraction, au moyen du bisulfite de sodium, des parties constituantes de nature aldéhydique qui sont renfermées dans l'essence de lemon-grass.

On a opéré sur une essence de lemon-grass colorée en brun jaunâtre, qui bouillait en se résinifiant légèrement entre 70-150° sous 15 mm. de pression; cette essence déviait le plan de la lumière polarisée de 3°,45′ à gauche pour un tube de 1 décim.

200 gr. de cette essence ont été agités de la façon habituelle avec un poids égal d'une solution concentrée de bisulfite de sodium et avec une petite quantité d'éther, puis on a abandonné le tout dans un endroit frais pendant plusieurs heures, pour permettre à la combinaison bisulfitique de se déposer à l'état cristallisé. Les cristaux formés ont été lavés avec de notables quantités d'éther. L'huile résultant de la distillation de l'éther a été traitée encore deux fois de la même manière par du bisulfite de sodium frais, ce qui

a permis d'isoler de nouvelles portions de la combinaison cristallisée.

Les portions réunies du dérivé bisulfitique ont été lavées soigneusement avec de l'éther, puis décomposées de la manière habituelle par le carbonate de sodium. En laissant de côté une faible portion de tête renfermant une quantité notable de méthylheptènone, on a obtenu en citral pur, un rendement de 120 gr., soit 60 0/0. Le citral ainsi préparé bouillait à 110-112° sous 12 mm.; il était rigoureusement inactif et a donné naissance immédiatement à l'acide α-citryl-β-naphtocinchoninique lorsqu'on l'a chauffé avec de l'acide pyruvique et de la β-naphtylamine en solution alcoolique. Pour récupérer les portions de l'essence de lemon-grass qui n'avaient pas été enlevées par la solution de bisulfite, on a distillé l'éther des extraits éthérés provenant du lavage de la combinaison double. Il est resté un résidu huileux, pesant 65 gr., qui renfermait encore des quantités notables de citral, ainsi qu'on a pu le démontrer en toute certitude à l'aide de la réaction de Döbner mentionnée précédemment. L'acide α-citryl-β-naphtocinchoninique préparé avec ce résidu huileux, fondait nettement à 197°: en dehors du citral, ce résidu ne pouvait contenir aucune autre aldéhyde en quantité appréciable. On n'a pas pu retirer complètement le citral de l'huile qui en renfermait en l'agitant avec du bisulfite de sodium, bien que par ce traitement on ait isolé chaque fois de petites quantités de la combinaison cristallisée. Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps seulement le citral avec de la potasse alcoolique, on le transforme facilement et complètement en une résine qui n'est plus volatile avec la vapeur d'eau. On s'est servi en conséquence de ce procédé pour débarrasser du citral restant les portions de l'essence du lemon-grass mise en œuvre, qui ne s'étaient pas combinées au bisulfite. En partant de 200 gr. d'essence de lemon-grass, après traitements répétés au bisulfite de sodium et après chauffage des portions non combinées avec de la potasse alcoolique, on a obtenu 30 gr., soit 15 0/0 d'un liquide absolument exempt de citral et d'autres aldéhydes, qui bouillait entre 75 et 135° sous 17 mm. de pression et qui présentait, dans le tube de 1 dcm., une déviation à gauche de 21°55'.

Si l'on additionne ces 30 gr. de liquide actif d'un autre liquide inactif, de façon à retrouver le poids primitif de 200 gr., on voit qu'un pareil mélange ne doit présenter dans le tube de 1 dcm. qu'une déviation de 3°,17', soit les 3/20e de la déviation primitive de 21°,5'. Or, l'essence de lemon-grass employée dans cette expérience déviait le plan de la lumière polarisée de 3°,45' à gauche

dans le tube de 1 dcm. Il résulte de la comparaison des deux nombres précédents, que l'activité optique de l'essence de lemon-grass est due exclusivement aux parties constituantes qui ne sont pas de nature aldéhydique et que celles-ci constituent environ les 15 0/0 de l'échantillon examiné. On peut estimer à 80-85 0/0 la teneur en citral de ce dernier, car on a retiré de 200 gr. d'essence de lemon-grass mis en expérience, par des traitements au bisulfite, etc., 120 gr., soit 60 0/0 de citral pur, et 64 gr., soit 32,5 0/0 d'un produit encore assez riche en citral; d'après les essais qui ont été faits, ce résidu renferme 30 gr., soit 15 0/0 de composés non aldéhydiques et 35 gr., soit 16,5 0/0 de citral.

Sur les 200 gr. d'essence de lemon-grass mis en œuvre, on a retrouvé 120 gr. de citral pur et 65 gr. d'essence riche en citral, en tout 185 gr. La perte de substance dans ces expériences a été de 200 — 185 = 15 gr., soit 87, 5 0/0. Cette perte doit être attribuée presque exclusivement à la transformation partielle du citral renfermé dans l'essence de lemon-grass, en sel d'un acide sulfoné soluble dans l'eau; cette transformation ne peut être évitée, même lorsqu'on prend les plus grandes précautions dans le traitement du citral au moyen du bisulfite de sodium. La teneur en citral de l'essence de lemon-grass étudiée, est donc de 60 + 17,5 + 7.5 = 85 0/0.

Séparation au moyen de la semicarbazide des portions non aldéhydiques de l'essence de lemon-grass.

Lorsqu'on fait agir sur le citral par une solution alcoolique diluée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, on obtient un mélange de semicarbazones isomériques; il est très difficile d'isoler de ce mélange une semicarbazone homogène à point de fusion constant et à forme cristalline bien déterminée; j'ai déjà mentionné ce fait dans un mémoire antérieur (1). En effet, il n'est pas rare d'observer dans la série des terpènes, qu'une seule et même aldéhyde ou cétone donne naissance à plusieurs semicarbazones isomériques. Les semicarbazones isomériques dont il s'agit ici, constituent probablement en partie des soi-disant isomères de l'azote. Mais leur isomérie peut aussi provenir du fait que la condensation par perte d'eau, qui s'effectue entre une aldéhyde ou une cétone et la semicarbazide, peut donner naissance de différentes façons à des isomères de structure. M. O. Wallach a spécialement insisté sur ce point. Dans

(1) *Berichte*, t. 31, p. 821.

le cas du citral, on doit également considérer le fait que les modifications fumaroïdes et maléinoïdes de cette aldéhyde, qui existent probablement l'une à côté de l'autre dans le citral, peuvent donner naissance à différentes semicarbazones.

Il y a un fait remarquable et caractéristique pour les semicarbazones du citral, c'est que lorsqu'on fait cristalliser celles-ci dans différents dissolvants, on obtient des fractions dont le point de fusion oscille entre 130 et 171°.

La réaction entre le citral et la semicarbazide s'effectue plus rapidement qu'entre le citral et le bisulfite de sodium. On peut, par conséquent, utiliser la première de ces réactions pour doser approximativement le citral dans les essences qui en renferment et pour séparer le citral des portions non aldéhydiques de l'essence en question. Cette méthode a été employée dans ce but dans le cas de l'essence de lemon grass.

50 gr. d'essence de lemon grass (déviation — 3°,45′ dans le tube de 1 dcm.), ont été additionnés d'une solution de 50 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 50 gr. d'acétate de sodium dans l'alcool dilué; ils ont fourni, après 2 jours de repos, environ 55 gr. de semicarbazones cristallisées, dont les diverses fractions fondaient entre 130 et 171°, comme cela se présente dans le cas du citral. Or, 55 gr. de semicarbazone du citral correspondent environ à 42 gr. de citral.

Par conséquent, la réaction avec la semicarbazide indiquerait que dans l'essence de lemon-grass mise en œuvre, il y a environ 84 0/0 de citral. Les éléments de nature non aldéhydique renfermés dans l'essence de lemon-grass, ont été séparés des semicarbazones formées par un entraînement dans un violent courant de vapeur. Le liquide ainsi entraîné a été chauffé quelque temps avec de la potasse alcoolique, de façon à éliminer les dernières traces de citral qui pouvaient s'y trouver. Après ce traitement, on a récupéré, à partir de 50 gr. d'essence de lemon-grass, environ 7 gr. d'une huile neutre constituée par du géraniol et par des terpènes actifs. Cette huile bouillait entre 70° et 130° sous 15 mm. et présentait une déviation à gauche de 21°,35′ dans le tube de 1 dcm. Les substances actives renfermées dans ces 7 gr. d'huile neutre sont réparties dans 50 gr. de l'essence de lemon-grass sur laquelle on a opéré. La déviation à gauche de l'essence de lemon grass devrait, par conséquent, être les 7/50°, soit les 0,14 de cette déviation de 21-35°, c'est-à-dire qu'elle doit être égale à 3° environ, tandis que l'essence de lemon-grass mise en œuvre possède une déviation de — 3°,45, dans le tube de 1 dcm. Si l'on se rappelle qu'il est im-

possible d'éviter de petites pertes lorsqu'on isole par le procédé indiqué les portions non aldéhydiques de l'essence de lemon-grass, on voit que le résultat qui précède démontre, d'une façon absolument nette, l'absence de quantités appréciables d'aldéhydes actives dans l'essence de lemon-grass. L'expérience confirme de nouveau la conclusion qui découle des propriétés des semicarbazones retirées de l'essence de lemon-grass; les parties de nature aldéhydique de l'essence de lemon-grass, ne sont constituées essentiellement que par du citral inactif.

Etude des parties constituantes aldéhydiques de l'essence de lemon-grass, à l'aide de la réaction de Doebner.

Cette étude a été récemment effectuée par M. O. Doebner lui-même (1). Cet auteur a comparé l'un avec l'autre, qualitativement et quantitativement, les acides α-citryl-β-naphtocinchoniniques obtenus en partant des mêmes quantités de citral et d'essence de lemon-grass. Il conclut de ses expériences que l'essence de lemon grass ne renferme d'autre composé aldéhydique que le citral qui est inactif, et qu'il s'en trouve environ 82 0/0 dans les échantillons d'essence de lemon-grass qu'il a examinés.

Les expériences de Doebner confirment, par conséquent, les résultats qui ont été obtenus dans l'expérience décrite ci-dessus : extraction des portions aldéhydiques de l'essence de lemon-grass au moyen du bisulfite de sodium et de la semicarbazide.

M. O. Doebner a démontré que le citral, de même que l'essence de lemon-grass, peut, sous l'action de la β-naphtylamine et de l'acide pyruvique, donner naissance à de petites quantités d'acide α-citronellyl-β-naphtocinchoninique et peut-être à des traces d'un acide isomérique de l'acide α-citryl-β-naphtocinchoninique.

On peut tirer de là la conclusion que l'essence de lemon-grass, de même que le citral préparé à partir de celle-ci, peuvent renfermer de petites quantités de citronellal, c'est-à-dire du dérivé hydrogéné du citral, et que dans l'essence de lemon-grass, tout comme dans le citral du commerce, il peut y avoir aussi des traces d'une autre aldéhyde ; mais cette conclusion ne modifie en rien le fait qui a été démontré de plusieurs manières, à savoir que les parties constituantes de nature aldéhydique de l'essence de lemon-grass, sont composées essentiellement de citral inactif.

(1) *Berichte*, t. 31, p. 1888.

Préparation industrielle du citral à partir de l'essence de lemon-grass.

Cette fabrication, peut être effectuée ou bien par distillation du citral, ou bien en récupérant cette aldéhyde à partir de la combinaison bisulfitique cristallisée préparée à partir de l'essence. La formation de combinaisons doubles avec le bisulfite de sodium, est une propriété générale des aldéhydes. La combinaison double préparée à partir du citral fournit, lorsqu'on la décompose de la façon habituelle, un citral presque pur qui ne renferme plus que des traces de citronellal. Ce fait démontre déjà que l'essence de lemon grass ne renferme pas d'autres aldéhydes que le citral en quantités appréciables. Cette preuve est également appuyée par les expériences pratiques du fabricant de citral. Les chimistes de la maison Schimmel et Cie, à Leipzig, ont répondu à ce sujet que dans le traitement de l'essence de lemon grass, ils n'ont jamais trouvé d'autre aldéhyde que le citral.

Transformation des portions aldéhydiques de l'essence de lemon-grass en pseudo-ionone.

On peut déterminer sûrement la nature des portions aldéhydiques de l'essence de lemon-grass par le moyen suivant : on prépare des dérivés de cette aldéhyde susceptibles d'être séparés facilement des autres parties constituantes de l'essence de lemon-grass. On peut utiliser pour cela, tout spécialement les produits de condensation en solution alcaline des aldéhydes avec l'acétone; les semicarbazones correspondantes peuvent être facilement débarrassées de toutes les impuretés volatiles par une distillation dans un courant de vapeur; elles régénèrent ensuite par décomposition par l'acide sulfurique, les produits de condensation des aldéhydes en question et de l'acétone, dans un état complet de pureté; le procédé, qui a été décrit récemment par moi d'une façon détaillée (1), appliqué à l'essence de lemon-grass, a fourni toujours de la pseudo-ionone, c'est-à-dire le produit de la condensation du citral avec l'acétone en solution alcaline; il en résulte, de nouveau, que dans l'essence de lemon-grass il n'y a, en dehors du citral, aucune autre aldéhyde en quantité appréciable.

On voit que toutes les expériences sérieuses qui ont été effectuées jusqu'ici sont absolument d'accord les unes avec les autres

(1) *Berichte*, t. **31**, p. **822**.

et qu'elles démontrent que la substance désignée sous le nom de citral est la seule partie constituante aldéhydique essentielle de l'essence de lemon-grass.

On sait que le citral et l'acétone s'unissent sous l'influence des agents alcalins pour donner naissance à la pseudo-ionone et que les acides ou les agents acides transforment la pseudo-ionone en ionone, J'ai décrit avec détail, dans plusieurs mémoires, les conditions de formation, la constitution et les méthodes de recherche de ces deux combinaisons (1).

Condensation du citral et de l'acétone en pseudo-ionone au moyen des solutions de chlorure de chaux agissant comme agent alcalin.

M. J. Ziegler se plaint dans deux mémoires qui ont été publiés il y a peu de temps (2), que mes publications sur les cétones à odeur de violette n'ont pas jeté assez de lumière sur une découverte faite par lui et qui a été publiée sous forme de brevet par la maison Franz Fritzsch et Cie, à Hambourg, depuis l'année 1896.

En condensant directement les aldéhydes renfermées dans l'essence de lemon-grass avec l'acétone au moyen d'un agent alcalin, d'une solution aqueuse de chlorure de chaux, en présence d'alcool et d'une petite quantité de nitrate de cobalt, M. J. Ziegler a obtenu une cétone répondant à la formule $C^{13}H^{20}O$, la soi-disant essence de pseudo-violette; il a transformé ensuite celle-ci dans un produit isomérique, la soi-disant essence de violette artificielle, en chauffant la pseudo-violette assez longtemps avec une solution aqueuse de bisulfate de sodium, c'est-à-dire avec une solution de sulfate de sodium et d'acide sulfurique dans l'eau.

On sait depuis l'année 1893 (3) que la condensation du citral et de l'acétone en solution alcaline donne naissance à la pseudo-ionone $C^{13}H^{20}O$ et que celle-ci se transforme dans son isomère l'ionone sous l'influence des acides.

M. J. Ziegler se sert des mêmes réactions : d'abord la condensation avec l'acétone en solution alcaline, puis le traitement du produit par les acides, pour préparer à partir de l'essence de lemon-grass dont la teneur en citral est assez forte, les soi-disant essences de pseudo-violette et de violette artificielle. Il émet en

(1) F. Tiemann et Paul Krüger, *Berichte*, t. **26**, p. 2675; t. **28**, p. 1754. — F. Tiemann, *ibid.*, t. **31**, p. 808 et 867.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), p. 493; *Bull. Soc. chim.* (3), t. **13**, p. 621.

(3) Voir brevet n° 73089.

même temps la prétention que la pseudo-violette et l'essence de violette artificielle sont différentes d'une part de la pseudo-ionone, et d'autre part de l'ionone. Il se base en cela sur l'hypothèse que la pseudo-violette provient d'une fraction aldéhydique de l'essence de lemon-grass différente, du citral et bouillant plus haut que celui-ci.

Cette hypothèse est fausse, car l'essence de lemon-grass ne renferme, en dehors du citral, aucune autre aldéhyde en quantité suffisante pour pouvoir intervenir dans la condensation alcaline avec l'acétone; ce fait est patent depuis qu'on retire industriellement le citral de l'essence de lemon-grass, et il a été démontré par plusieurs méthodes dans la première partie de ce mémoire.

La prétention de M. J. Ziegler que la pseudo-violette diffère de la pseudo-ionone, et que la soi-disant essence de violette artificielle ne renferme pas d'ionone peut donc être rejetée de prime abord comme absolument déplacée; car les travaux existant dans la littérature des cétones à odeur de violette ne peuvent laisser subsister le moindre doute sur ce point : qu'il se forme de la pseudo-ionone lorsqu'on fait agir des agents alcalins sur un mélange d'acétone et d'essence de lemon-grass, laquelle renferme beaucoup de citral, et qu'il se fasse de l'ionone lorsqu'on traite le produit de cette condensation d'une façon convenable, par des acides ou des agents acides comme le bisulfate de sodium, le chlorure ferrique, l'acide arsénieux, etc.

M. O. Doebner a soumis malgré cela à une vérification expérimentale la prétention émise par M. J. Ziegler qui se trouve également reproduite dans le brevet anglais n° 26350, dans le brevet français n° 260319 et dans le brevet américain n° 601193 de la maison Franz Fritzsche et Cie; cette vérification avait pour but de compléter l'étude que M. Doebner avait entreprise pour déterminer la nature des parties constituantes de nature aldéhydique de l'essence de lemon-grass. Elle a eu pour résultat de démontrer que le citral contenu dans l'essence de lemon-grass se condense d'une façon absolument normale avec l'acétone, en solution alcoolique diluée et en présence d'un agent alcalin, la solution aqueuse de chlorure de chaux, comme il est dit dans les brevets ci-dessus, pour donner de la pseudo-ionone; que de plus, cette pseudo-ionone ainsi formée, étant chauffée avec une solution aqueuse de bisulfate de sodium, fournit normalement de l'ionone. M. O. Doebner a, de plus, attiré l'attention sur ce fait qui est évident *a priori* pour une personne compétente, que la solution alcaline de chlorure de chaux ne provoque pas comme telle la condensation du citral et de l'acé-

tone en pseudo-ionone, mais qu'avant le commencement de cette réaction elle se décompose suivant le processus connu et dans le cours de quelques instants, sous l'influence de l'acétone et de l'alcool qui est également présent pour donner naissance à du chloroforme, à du chlorure de calcium et à de l'hydrate de calcium, ce dernier se déposant pour la majeure partie sous forme solide. On a recommandé en première ligne les hydrates alcalino-terreux comme agents de condensation pour la préparation de la pseudo-ionone à partir du citral et de l'acétone (Brevet n° 73089). En terminant, M. O. Doebner insiste sur le fait que lors de la condensation au moyen du chlorure de chaux, la combinaison du citral et de l'acétone qui donne naissance à la pseudo-ionone peut être provoquée également par un hydrate de métal alcalino-terreux, à savoir l'hydrate de calcium. J'ai effectué également quelques expériences pour étudier l'action de la solution du chlorure de chaux comme moyen de provoquer la condensation alcaline de l'acétone avec le citral pur ou avec celui qui se trouve dans l'essence de lemon-grass, et je peux confirmer les observations de M. Doebner dans leur sens le plus étendu.

L'hypochlorite de calcium renfermé dans la solution aqueuse de chlorure de chaux est décomposé presque instantanément par l'alcool ou l'acétone, ou un mélange des deux, en donnant du chloroforme et de l'hydrate de calcium; par contre, cette solution n'agit pas d'une façon sensible sur le citral ou l'essence de lemon-grass à la température ordinaire. D'après des expériences volumétriques effectuées sur ma demande, une solution aqueuse saturée de chlorure de chaux, décomposée préalablement par l'alcool ou l'acétone ou un mélange des deux, renfermait en fait de substances minérales, outre du chlorure de calcium, $17^{gr},5$-18 gr. d'hydrate de calcium dissous ou en suspension. L'addition de nitrate de cobalt qui a été recommandée par M. J. Ziegler a par conséquent pour effet de décomposer l'hypochlorite de calcium et de diminuer ainsi la proportion de l'hydrate de calcium résultant de l'action de l'alcool et de l'acétone sur la solution de chlorure de chaux. Ainsi en ajoutant comme le recommande M. J. Ziegler, $0^{gr},5$ de nitrate de cobalt par litre de chlorure de chaux, la teneur en hydrate de calcium dissous ou en suspension de la solution de chlorure de chaux décomposée par l'alcool et l'acétone est descendue de $18^{gr},83$ à $17^{gr},76$. Si l'on emploie suffisamment de nitrate de cobalt pour qu'il ne se forme plus d'hydrate de calcium dans l'action de l'alcool et de l'acétone sur la solution de chlorure de chaux, ou si l'on détruit complètement l'hydrate de calcium formé en le transformant, par

exemple, au moyen d'un courant de gaz carbonique en carbonate de calcium, la condensation ne se fait plus entre l'acétone et le citral pur ou le citral renfermé dans l'essence de lemon-grass.

Lorsqu'on chauffe pendant un certain temps un mélange d'une solution de chlorure de chaux, de nitrate de cobalt, d'alcool, d'acétone et d'essence de lemon-grass pour préparer la soi-disant essence de pseudo-violette, en prenant les proportions indiquées dans le brevet déjà cité de la maison Fritzsche et C[ie], l'hydrate de calcium qui provient de la décomposition de la solution de chlorure de chaux par l'alcool et l'acétone transforme la plus grande partie du chloroforme qui s'est formé en même temps, en formiate et en chlorure de calcium, et il saponifie, en outre, les éthers du géraniol qui se trouvent dans l'essence de lemon-grass que l'on a employée. En conséquence, la teneur en chaux libre diminue dans le mélange. Dans une expérience effectuée dans ce sens, on a constaté, par exemple, qu'au bout de 6 heures de chauffe, la teneur du mélange en hydrate de calcium libre était descendue de 18^{gr},86 à 3^{gr},31 par litre. La solution renfermait des quantités notables de formiate de calcium comme aussi des sels de calcium d'autres acides organiques. Si dans le mélange mentionné plus haut, on remplace la solution de chlorure de chaux par la quantité équivalente d'un lait de chaux préparé avec soin, la condensation entre le citral et l'acétone s'effectue exactement de la même manière.

Mais dans ce cas, lorsqu'on a chassé de la masse par distillation dans un courant de vapeur, l'alcool, l'excès d'acétone et les parties de l'essence de lemon-grass qui ne sont pas entrées en réaction, on ne peut plus retrouver d'acide formique dans la solution aqueuse qui reste : il en résulte que l'acide formique trouvé lorsqu'on emploie une solution de chlorure de chaux, provient de la réaction indiquée plus haut entre l'hydrate de calcium et le chloroforme.

Je reproduis ci-dessous, vis-à-vis les unes des autres, les propriétés indiquées par M. J. Ziegler pour la pseudo-violette et l'essence de violette artificielle, ainsi que les propriétés bien connues de la pseudo-ionone et de l'ionone :

I.

	Pseudo-violette.	Pseudo-ionone.
Point d'ébullition sous 12^{mm}	155-170°	143-145°
Densité à 20°	0,898	0,9044
Indice de réfraction n_D	1,537	1,5275
Point de fusion de la modification la plus facilement accessible de la semi-carbazone	143°	142°

II.

		Essence de violette artificielle.	Ionone.	
Point d'ébullition,	sous 12^{mm}	145-150°	sous 10^{mm} 126-128°	
—	sous 760^{mm}	271-273°	sous 755^{mm} 254-258°	
Densité	à 15°	0,952	à 20° 0,9351	
Indice de réfraction $_D$		1,512	1,507	
			La plus accessible de l'α-ionone.	La plus accessible de la β-ionone.
Point de fusion de la semi-carbazone..............		142°	138°	148°
			1re fraction de l'α-ionone.	1re fraction de la β-ionone.
Point de fusion de la p.-bromophénylhydrazone......		146°	142-143°	115-116°

Dans le brevet mentionné plus haut de la maison Franz Fritzsche et Cie, on donne comme propriétés caractéristiques de la pseudo-violette et de l'essence de violette artificielle, l'activité optique de ces produits. Or il n'est plus question de cette propriété dans les mémoires de M. J. Ziegler. Cet auteur a pu se convaincre, dans l'intervalle, que l'activité optique de ces produits n'est pas un motif suffisant pour les différencier de la pseudo-ionone et de l'ionone. La pseudo-ionone et l'ionone sont des individus chimiques qui ont été isolés soit par un fractionnement méthodique, soit par décomposition de leurs combinaisons avec le bisulfite de sodium ou de leurs semicarbazones, ou dans le cas particulier de l'ionone, par décomposition d'autres produits de condensation de cette cétone avec les ammoniaques substituées. Si l'on jette un regard sur les points d'ébullition de la pseudo-violette et de l'essence de violette artificielle qui sont indiqués dans les tableaux précédents, on voit que ces deux produits constituent des produits bruts de la réaction et non pas des substances chimiques fractionnées méthodiquement.

Si l'on tient compte de cette circonstance, et si l'on se souvient que les cétones non saturées, la pseudo-ionone et l'ionone de même que d'autres corps qui possèdent une liaison éthylénique, se transforment facilement en polymères, c'est-à-dire qu'elles se résinifient et qu'elles présentent toujours un point d'ébullition trop élevé aussi longtemps qu'elles sont encore accompagnées d'impuretés; si l'on considère les constantes qui ont été obtenues dans la détermination des propriétés physiques de la pseudo-ionone et de l'ionone purifiées par plusieurs procédés (*Ber.*, t. **31**, p. 844 et 851); et si l'on se rappelle que ces constantes présentent entre elles de faibles diver-

gences; si l'on pense en outre que suivant la façon dont elle a été préparée, l'ionone est constituée de quantités variables des deux modifications α et β dont les propriétés physiques sont un peu différentes; si enfin on se souvient que la détermination du point de fusion de l'α-ionone-p.-bromophénylhydrazone, composé bien caractéristique de l'ionone mais très instable, présente certaines difficultés (voir pour ce composé : *Ber.*, t. **28**, p. 1756, le point de fusion indiqué à 140-145°), il résulte en toute certitude que les chiffres déterminés par M. J. Ziegler et indiqués dans le tableau ci-dessus ne présentent pas la moindre garantie nécessaire pour admettre, comme le fait cet auteur, qu'il existe une différence essentielle entre la pseudo-violette et la pseudo-ionone; ces chiffres indiquent au contraire que la pseudo-ionone est la partie essentielle de la pseudo-violette, et l'ionone la partie essentielle de l'essence de violette artificielle.

Pour détruire tous les doutes qui pourraient s'élever sur ce sujet, j'ai préparé une quantité assez notable de la prétendue pseudo-violette, d'après les indications exactes du brevet de Fr. Fritzsche et Cie, par condensation alcaline de l'acétone avec le citral qui se trouve renfermé dans l'essence de lemon-grass, en employant une solution de chlorure de chaux comme agent de condensation alcalin, et en ajoutant du nitrate de cobalt; j'ai fait transformer cette pseudo-violette dans la prétendue violette artificielle en la chauffant comme il a été indiqué, avec une solution aqueuse de bisulfate de sodium.

Dans les brevets mentionnés plus haut de Fr. Fritzsche et Cie, on indique comme pouvant remplacer la solution de chlorure de chaux comme agent alcalin, l'hydrate de peroxyde de baryum et à la place du bisulfate de sodium pour isomériser la pseudo-violette, on indique l'acide arsénieux ainsi que le chlorure ferrique Fe^2Cl^6 qui se décompose en perdant de l'acide chlorhydrique lorsqu'on le chauffe avec des matières organiques. L'action de ces agents a été également étudiée par moi d'une façon expérimentale.

Il est résulté de cette étude, conformément à ce qui a été indiqué dans les brevets de l'ionone (voir Brevet n° 73089), qu'un mélange de citral et d'acétone se transforme toujours en pseudo-ionone sous l'influence des agents alcalins, et que celle-ci donne toujours naissance à de l'ionone sous l'influence des acides.

Je décris ci-dessous en particulier l'étude chimique des produits *pseudo-violette* et *essence de violette artificielle* qui ont été préparés d'après les prescriptions du brevet de Fr. Fritzsche et Cie (condensation alcaline au moyen d'une solution de chlorure de

chaux en présence de nitrate de cobalt et isomérisation au moyen du bisulfate de sodium).

A. *Essence de pseudo-violette.* — Le produit obtenu directement sans avoir été purifié par un fractionnement méthodique, se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre qui bout sous 15 mm. vers 135-165° et dont la densité à 20° est égale à 0,899. L'activité optique de l'essence de violette doit être attribuée ainsi qu'on le démontrera plus bas, exclusivement à des corps étrangers, et elle oscille entre des limites variables suivant que ceux-ci ont été éliminés plus ou moins par l'entraînement à la vapeur.

La semicarbazone qu'on prépare par le procédé connu à partir de la pseudo-violette, présente les propriétés bien connues du mélange des modifications de semicarbazones qu'on obtient à partir de la pseudo-ionone. Des cristallisations dans le benzène et la ligroïne, puis dans l'alcool ont fourni la modification bien connue de la semicarbazone de la pseudo-ionone, qui fond à 142°; ce point de fusion n'est plus modifié par de nouvelles cristallisations.

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{23}Az^{3}O$: C, 67.47; H, 9.24; Az, 16.86 — trouvé : C, 67.55; H, 9.62; Az, 17.18.

En décomposant par l'acide sulfurique en solution alcoolique les semicarbazones cristallisées, on obtient de la pseudo-ionone inactive qui bout à 145-147° sous 13 mm., et qui possède une densité de 0,8984 à 20° et un indice de réfraction égal à 1.5335.

La pseudo-ionone pure, inactive, peut aussi être préparée à partir de l'essence de violette en purifiant celle-ci au moyen du bisulfite de sodium (*Ber.*, t. **31**, p. 842). La pseudo-ionone ainsi obtenue bouillait à 149-152° sous 15 mm. et possédait une densité de 0.8975 à 20° et un indice de réfraction égal à 1.537.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C, 81.25; H, 10.42 — trouvé : C, 80.77; H, 10.43.

La pseudo-ionone régénérée de sa combinaison bisulfitique a fourni le même mélange de semicarbazones que la pseudo-violette. Il résulte de là que la pseudo-ionone existe toute formée dans la pseudo-violette.

Dans le but d'identifier davantage la partie essentielle de la pseudo-violette avec la pseudo-ionone, on a transformé directement et par le procédé déjà décrit (*Ber.*, t. **31**, p. 848), la pseudo-violette en β-ionone, en ionène et en acide ionirégènetricarbonique.

La β-ionone qui a été préparée en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur la pseudo-violette (rendement 50 0/0 environ), a été caractérisée par sa transformation en semicarbazone, fusible nettement à 148°. Cette semicarbazone a donné les chiffres suivants :

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{23}Az^{3}O$: C, 67.47; H. 9.24; Az, 16.86 — trouvé : C, 67.63; H, 9.60; Az, 17.02.

L'ionène brut obtenu en chauffant la pseudo-violette avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge (rendement 50 0/0 environ), a été transformé en acide ionirégènetricarbonique par oxydation au moyen du permanganate de potassium d'abord, puis de l'acide chromique et de l'acide sulfurique ensuite; puis cet acide a été transformé dans son anhydride fusible à 214°.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{12}O^{6}$: C, 57.14; H, 4.76 — trouvé : C, 57.08; H, 5.10.

Les expériences qui précèdent démontrent de nouveau que la pseudo-violette est constituée essentiellement par la pseudo-ionone.

b) *Essence de violette artificielle.* — L'essence de violette artificielle, préparée d'après le brevet de Fr. Fritzsche et Cie, bouillait sans autre purification à 130-150° sous 15 mm., en laissant un résidu résinifié de 10 0/0; sa densité à 20° était égale à 0,9301.

Cette essence a été décomposée immédiatement par un fractionnement méthodique dans les portions suivantes :

	Pression.	Point d'ébullition.	Densité à 20°.	Pour 100.
Fraction 1	15^mm^	131-135°	0,9319	30
— 2	15	135-140	0,9245	42
— 3	15	140-150	0,9159	18
Résidu résinifié	»	»	»	10

Vis-à-vis de ces chiffres, je transcris ceux que j'ai obtenus en fractionnant une première fois un échantillon de l'essence de violette fabriquée par la maison Fr. Fritzsche et Cie et prélevé dans le commerce avant que l'interdiction provisoire de la vente de ces produits ait été prononcée par le tribunal.

	Pression.	Point d'ébullition.	Densité à 20°.	Pour 100.
Fraction 1	15^mm^	132-135°	0,9324	34
— 2	15	135-140	0,9321	45
— 3	15	140-148	0,9248	32
Résidu résinifié	»	»	»	8

On voit immédiatement que les fractions provenant d'une distillation méthodique de l'essence de violette commerciale d'une part et de l'essence préparée par nous de l'autre, se correspondent bien, et que ni l'un ni l'autre des deux produits ne constitue un individu chimique. La diminution de la densité qui est corrélative de l'élévation du point d'ébullition (voir les tableaux ci-dessus), montre que les échantillons d'essence de violette examinés renferment encore des quantités notables de pseudo-ionone.

Celle-ci peut être éliminée par une courte ébullition avec la potasse alcoolique qui résinifie plus rapidement la pseudo-ionone que l'ionone. Un échantillon d'essence de violette artificielle qui avait été traité de cette façon, et soumis ensuite à un entraînement dans un courant de vapeur, bouillait à 130-139° sous 15 mm. et possédait une densité de 0,939 à 17°; tandis qu'un échantillon d'ionone commerciale qui avait été traité de la même façon distillait à 130-139° sous 15 mm. et possédait une densité de 0,9346 à 20°.

Il ressort immédiatement de ces résultats d'expérience que l'ionone constitue la partie essentielle de l'essence de violette artificielle.

L'ionone préparée par simple fractionnement ou par le procédé indiqué plus haut, à partir de l'essence de violette artificielle, est souillée d'impuretés actives qui sont difficiles à éliminer et qui donnent à l'ionone une légère déviation à gauche.

Pour obtenir un éclaircissement sur la nature des impuretés actives de l'essence de violette, on a transformé les cétones qui y sont renfermées dans les p.-bromophénylhydrazones correspondantes, au moyen de la p.-bromophénylhydrazine en solution acétique. Le produit de la réaction a été additionné de beaucoup d'eau, puis épuisé par l'éther et la solution éthérée lavée à l'eau. Le résidu obtenu, après élimination de l'éther, a été soumis à la distillation dans un courant de vapeur; on a effectué ainsi la séparation des p.-bromophénylhydrazones non volatiles des portions volatiles de l'essence de violette qui ne s'étaient pas combinées à la p.-bromophénylhydrazine.

En partant de 50 gr. d'une essence de violette qui donnait une déviation de 2° à gauche environ dans le tube de 1 décim., on a obtenu ainsi 6 gr. soit 12 0/0 à peu près d'une huile qui ne possédait plus l'odeur caractéristique de la violette et qui s'est montrée absolument exempte de cétones lorsqu'on l'a soumise à l'action de la p -bromophénylhydrazine et du chlorhydrate de semicarbazide. Cette huile bouillait vers 135-140° sous 18 mm., possédait une densité de 0,949 à 22° et donnait une déviation de 13°,45′ dans le tube de 1 décim.

L'analyse élémentaire de ce liquide a fourni les chiffres suivants que je transcris vis-à-vis de ceux qui correspondraient à une cétone $C^{13}H^{20}O$ et à un carbure $C^{10}H^{16}$.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C, 81.25; H, 10.42 — calculé pour $C^{10}H^{16}$: C, 88.24; H, 11.76 — trouvé : C, 87.98; H, 10.78.

On voit d'après celà que le liquide en question est constitué presque exclusivement par des terpènes actifs.

La déviation à gauche déterminée sur 6 gr. de cette huile provenant de 50 gr. d'essence de violette, correspondrait à une déviation à gauche de 1°,39′ pour l'essence de violette, tandis que l'essence de violette examinée présente en réalité une déviation à gauche de 2° environ. Si l'on tient compte des pertes inévitables qui se produisent lorsqu'on isole les terpènes actifs, on voit aussitôt que seuls, ceux-ci sont la cause de l'activité optique de l'essence de violette.

Il n'est pas aussi facile de régénérer l'ionone quantitativement à partir de ses p.-bromophénylhydrazones qu'à partir des semicarbazones; d'autre part, les premières ne se prêtent pas aussi bien à la séparation des substances qui se trouvent dans l'essence de violette à côté de l'ionone, car de petites quantités de ces semicarbazones peuvent être décomposées par le courant de vapeur en régénérant l'ionone.

Pour séparer les cétones qui se trouvent dans l'essence de violette et pour les caractériser, je me suis servi, par conséquent, des semicarbazones. Dans ce but on a dissous 50 gr. d'essence de violette artificielle avec 40 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 60 gr. d'acétate de sodium dans de l'alcool dilué. Au bout de 24 heures le produit de la réaction a été additionné de beaucoup d'eau, puis épuisé à l'éther, et l'extrait éthéré a été lavé avec une solution de carbonate de sodium. Le résidu obtenu après distillation de l'éther, a été entraîné par un courant de vapeur. On a obtenu ainsi 11 gr., soit 22 0/0 d'un liquide renfermant encore des traces d'ionone, qui bouillait à 130-145° sous 18 mm. et qui possèdait une densité de 0,942 à 22°; ce produit déviait le plan de la lumière polarisée de 10°,40′ à gauche, dans le tube de 1 décim., et renfermait comme le montrent ces nombres, la totalité des terpènes actifs qui se trouvaient encore dans l'essence de violette.

Les semicarbazones huileuses restées dans le ballon ont été dédoublées par l'acide sulfurique en présence d'alcool; on a obtenu ainsi un mélange absolument inactif d'ionone et de pseudo-ionone (rendement 60 0/0 du poids de l'essence de violette employée). Après avoir détruit par la potasse alcoolique la pseudo-ionone qui s'y trouvait, et après avoir distillé dans un violent courant de vapeur la cétone restée inaltérée, on a obtenu de l'ionone presque pure qui bouillait vers 130-135° sous 15 mm. et qui possédait une densité de 0,938 à 20° et un indice de réfraction $n_D = 1.5075$.

La séparation du mélange inactif d'ionone et de pseudo-ionone à partir de l'essence de violette peut s'effectuer également au moyen du bisulfite de sodium (*Ber.*, t. **31**, p. 851).

Pour démontrer encore davantage que l'ionone constitue la partie essentielle de l'essence de violette, j'ai décelé directement les ionones α et β dans l'essence de violette, et j'ai oxydé finalement le carbure ionène préparé par le procédé connu, à partir de l'essence de violette pour obtenir l'acide ionirégènetricarbonique.

L'α-ionone peut être isolée très rapidement de l'essence de violette sous la forme de la p.-bromophénylhydrazone f. à 142-143°. Dans ce but l'essence de violette, a été dissoute dans 6 fois son poids d'acide acétique et additionnée d'une solution concentrée de p.-bromophénylhydrazine en excès dans l'acide acétique. Les cristaux qui se déposent dans l'espace d'une demi-heure ont été lavés avec une petite quantité d'acide acétique et séchés rapidement sur une plaque poreuse à la température ordinaire. Après deux cristallisations dans la ligroïne et dans l'alcool, le produit fondait à 142-143° et présentait la forme caractéristique de l'α-ionone-p.-bromophénylhydrazone. L'identification de ce produit a été complétée par des déterminations goniométriques et optiques des cristaux.

Analyse. — Calculé pour $C^{19}H^{25}Az^{2}Br$: C, 63.16; H, 6.90; Br, 22.16 — trouvé : C, 62.72; H, 6.86; Br, 22.12.

Pour démontrer facilement et rapidement la présence de l'ionone β dans l'essence de violette, on a préparé la β-ionone-semicarbazone fusible à 148° à partir de l'essence de violette. Celle-ci renferme à côté des ionones α et β, outre des terpènes actifs, encore de la pseudo-ionone; cette dernière rend très difficile la cristallisation des semicarbazones de l'ionone α et β. Il est par conséquent à recommander de détruire la pseudo-ionone en chauffant quelque temps avec de la potasse alcoolique, et de séparer ensuite par une distillation dans un fort courant de vapeur les autres parties constituantes de l'essence de violette de la pseudo-ionone résinifiée, avant d'effectuer la réaction de la semicarbazide sur l'ionone β.

L'essence de violette ainsi traitée a donné un mélange de semicarbazones qui fondait à 115° après cristallisation à froid dans de la ligroïne, et qui a fourni après trois cristallisations dans l'alcool la β-ionone-semicarbazone fondant d'une façon constante à 148°.

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{23}Az^{3}O$: C, 67.47; H, 9.24; Az, 16.86 — trouvé : C, 67.35; H, 9.59; Az, 17.23.

Réaction de l'ionène. — 50 gr. d'essence de violette ont été chauffés pendant 15 heures avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge; on a obtenu ainsi environ 20 gr. d'ionène brut qui ont été oxydés d'abord avec le permanganate de potassium, puis avec le mélange chromique. Dans ces conditions il s'est formé de

notables quantités d'acide ionirégènetricarbonique dont l'anhydride fondait à 214°.

Les expériences qui viennent d'être décrites démontrent encore une fois que l'ionone constitue la partie essentielle de l'essence de violette artificielle.

Il résulte des faits qui ont été mentionnés dans ce mémoire, que les publications qui ont été critiquées par M. J. Ziegler renferment des bases et des données suffisantes pour juger et pour caractériser sûrement la formation et la nature chimique de la soi-disant pseudo-violette et de l'essence de violette artificielle et pour jeter dans ce sens une pleine lumière sur les observations qui ont été faites par M. J. Ziegler. Il résulte de nouveau de tout cela que M. J. Ziegler est parti des mêmes matières premières, le citral et l'acétone, et qu'au moyen des mêmes réactions chimiques : 1° la condensation en solution alcaline; et 2° l'isomérisation en solution acide, il a obtenu les mêmes produits, la pseudo-ionone et l'ionone, que ceux que fournit le procédé décrit dans le brevet n° 73089 et dans les mémoires sur l'essence de violette (Tiemann et P. Krüger, *loc. cit*).

Je témoigne ici toute ma reconnaissance à M. le Dr R. Schmidt qui m'a prêté son concours pendant l'exécution des expériences qui viennent d'être décrites.

N° 221. — Séparation et dosage du plomb par voie électrolytique dans ses principaux alliages et dans les métaux industriels; par M. A. HOLLARD.

Le dosage du plomb par voie électrolytique, à l'état de bioxyde est d'une exactitude et d'une simplicité incomparable, pourvu que l'on observe très exactement un certain nombre de facteurs (densité de courant, composition de l'électrolyte, température de dessiccation du dépôt de bioxyde de plomb, etc.). Ces données ont jusqu'ici été incomplètes et ont quelquefois manqué de précision; nous croyons les avoir complétées et précisées d'une façon rigoureuse ; nous avons précisé également les conditions sous lesquelles la méthode s'applique pour les alliages les plus divers. C'est après des expériences, exécutées dans les conditions les plus variées et contrôlées au cours de plusieurs années que nous publions cette méthode, considérant qu'elle peut rendre les plus grands services. — Les dépôts de bioxyde de plomb auxquels elle conduit et qui se font exclusivement sur l'anode, sont *très adhérents*, correspon-

dent exactement à la formule PbO^2; de plus aucune trace de plomb métallique ne se dépose sur la cathode.

La quantité de plomb soumise au dosage ne doit pas dépasser $0^{gr},2$; avec une quantité plus forte, en effet, on s'exposerait à avoir des dépôts peu adhérents.

Appareils d'électrolyse. — Nos électrodes se composent d'un tronc de cône en platine qui sert d'anode et sur lequel se déposera le bioxyde de plomb; la cathode est une spirale en platine fixée sur un pied. Ce sont les appareils de Lukow modifiés quant à la construction et quant aux dimensions : le tronc de cône est, en effet, formé d'une feuille de platine pur, à bords réunis par une soudure autogène (diamètre supérieur 18 mm., diamètre inférieur 45 mm., génératrice 63 mm.). Une tige en platine dur, est soudée à l'or sur le tronc de cône. Chaque électrode pèse 20 gr. environ.

Les vases contenant les électrolytes sont des verres de Bohème cylindriques ordinaires de $6^{cm},5$ environ de diamètre inférieur et de 370 à 400 cc. de capacité. L'attaque de l'alliage ainsi que l'électrolyse du plomb se font dans le même verre de Bohème; l'opération tout entière ne nécessite, en effet, comme on va le voir, ni décantation, ni filtration. Pendant l'attaque, le vase est recouvert d'un entonnoir dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre de Bohème, et forment ainsi une petite gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau font un joint hydraulique parfait; toute perte par projection est ainsi évitée.

La distance qui sépare le bord inférieur du cône du pied de la spirale doit être de 6 mm. environ.

Le cône devant recevoir le dépôt électrolytique du plomb doit, pour maintenir ce dépôt bien adhérent, être dépoli. Ce dépoli s'obtient pour le mieux par immersion du platine pendant quelques heures dans l'eau régale (1).

I. — *Dosage du plomb pur.*

Le plomb est dissous dans de l'acide nitrique étendu. La solution étendue à 350 cc. environ doit contenir à l'état libre 80 cc. d'acide nitrique pur ordinaire. Avec une quantité d'acide inférieure on s'expose à déposer une partie du plomb sur la cathode. L'électrolyse s'effectue à la température ordinaire avec un courant de 0,15 ampère. — On n'a pas à se préoccuper du nombre de volts qui

(1) Ce procédé est plus rapide que celui que nous avons indiqué précédemment (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 886; 1897). Nous faisons faire ces cônes dépolis chez Caplain et Saint-André.

dépend d'ailleurs de la teneur en plomb de l'électrolyte et, dans le cas des alliages, de la nature et de la proportion des métaux étrangers au plomb (1). — Le cône doit plonger complètement dans le bain, et le pied de la spirale être aussi près que possible du fond du vase. L'électrolyse se fait à la température ordinaire. Au bout de 24 heures, la précipitation est complète et le dépôt très adhérent. Le cône est alors plongé successivement dans deux vases remplis d'eau distillée, puis introduit dans une étuve que l'on chauffe graduellement jusqu'à 200°, température que l'on maintient pendant 1/4 d'heure. *Cette température est absolument nécessaire pour obtenir un dépôt correspondant exactement à la formule* PbO^2.

II. — *Séparation et dosage du plomb dans le zinc commercial.*

10 ou 20 gr. de zinc, suivant la pureté du métal, sont attaqués par de l'acide nitrique étendu en quantité telle que la dissolution une fois achevée, il reste 80 cc. d'acide nitrique pur ordinaire à l'état libre (1 gr. de zinc se combine pour se dissoudre à $3^{cc},5$ d'acide pur ordinaire). Le reste des opérations s'effectue comme il a été dit (I).

Une fois le plomb ainsi séparé, le dosage des autres impuretés du zinc s'effectue très facilement et beaucoup plus facilement que par la méthode ordinaire. Le dosage du cadmium, en particulier, si difficile par la méthode ordinaire, devient très simple : ce métal se trouve, en effet, *en totalité* dans un bain exempt de plomb; il suffit d'évaporer ce bain en présence d'acide sulfurique pour chasser l'acide nitrique, puis de précipiter le cadmium par l'hydrogène sulfuré dans les conditions ordinaires.

III. — *Séparation et dosage du plomb dans les alliages plomb-étain et dans l'étain commercial.*

§ 1er. *Alliage contenant plus de 4 0/0 de plomb.* — On procédera comme il a été dit plus haut (I), en tenant compte, pour la détermination de la teneur en acide libre, de ce que 1 gr. d'étain décompose pour son attaque 2 cc. d'acide nitrique pur ordinaire. L'alliage devra être réduit en copeaux très fins ou mieux encore laminé. Le précipité d'oxyde d'étain ne sera pas filtré; on le rassemblera simplement au fond du verre en opérant de la façon

(1) Pour $0^{gr},2$ de plomb pur, dans les conditions ci-dessus indiquées, la tension aux bornes est de 2,6 à 2,7 volts.

suivante : le liquide étendu à 350 cc. environ sera chauffé vers 90° jusqu'à ce que l'oxyde d'étain se soit rassemblé au fond du vase; on retirera ensuite le feu et on laissera le dépôt se parfaire à froid.

§ 2. *Alliages contenant moins de 4 0/0 de plomb.* — Ces alliages contenant une forte proportion d'étain par rapport au plomb, leurs solutions doivent être électrolysées dans des vases très larges. Dans ces conditions l'oxyde d'étain s'étale en couche mince au fond du verre; il ne risque pas ainsi d'entraîner du plomb de la solution ou encore de retenir des parcelles d'alliages non attaquées et de soustraire ainsi une partie du métal à l'électrolyse. Les verres de Bohème qui servent à la fois à l'attaque de l'alliage et à l'électrolyse ont 10^{cm},5 de diamètre inférieur et une capacité de 1 litre environ. L'attaque se fera à chaud sur 5 gr. d'alliage par de l'acide nitrique étendu contenant 260 cc. d'acide nitrique pur ordinaire. Le liquide sera étendu à 650 cc. environ; puis l'oxyde d'étain bien rassemblé au fond du vase en procédant comme il a été dit au paragraphe précédent (§ 1).

§ 3. *Étain commercial.* — On le traite exactement comme les alliages contenant moins de 4 0/0 de plomb (§ 2).

IV. — *Séparation et dosage du plomb dans les alliages plomb-antimoine et dans l'antimoine commercial.*

Les dépôts de bioxyde de plomb entraînent de l'oxyde d'antimoine, la méthode que nous avons décrite pour l'étain et ses alliages ne peut donc s'appliquer. Cet oxyde d'antimoine provient de l'antimoine dissous dans la liqueur.

V. — *Séparation et dosage du plomb dans le cuivre commercial et ses alliages (laitons et bronzes).*

En présence d'une certaine quantité de cuivre, la séparation intégrale de plomb à l'état de bioxyde nécessite une beaucoup moins grande quantité d'acide nitrique et une plus grande densité de courant que dans les cas précédents. Nous en donnons la raison plus bas.

On prend un poids d'alliage ou de cuivre contenant au moins 1 gr. de ce métal et on l'attaque par de l'acide nitrique étendu en quantité suffisante pour qu'il en reste après l'attaque un excès de 14 cc., comptés en acide pur ordinaire (1 gr. de cuivre se combine pour se dissoudre à 3^{cc}, 6 de cet acide). La solution est étendue à 850 cc. L'intensité du courant doit être de 0,3 ampère. Durée de l'électrolyse : 18 heures environ.

Quand le plomb ne se rencontre dans le cuivre ou ses alliages qu'à l'état d'impureté, on opère sur 10 gr. de métal comme nous l'avons indiqué à propos de l'analyse des impuretés du cuivre industriel (1), des bronzes et des laitons (2).

Réactions produites au cours des opérations analytiques qui précèdent.

Il résulte de ce qui précède que la densité du courant et la proportion d'acide nitrique libre nécessaire pour la séparation électrolytique du plomb à l'état de bioxyde varient suivant que l'on a affaire à un alliage de *cuivre* ou à un alliage ne contenant pas ce métal. On se rend facilement compte de cette différence par les considérations suivantes :

Dans tous les métaux ou alliages que nous avons passés en revue, le plomb a été amené à l'état de nitrate; et l'on sait que l'électrolyse normale de ce nitrate donne lieu à la réaction.

(1) $$(AzO^3)^2Pb = \underbrace{Az^2O^5 + O}_{\text{Sur l'anode.}} + \underbrace{Pb.}_{\text{Sur la cathode.}}$$

Le dépôt de plomb à l'état de bioxyde (PbO^2) sur l'anode nécessite un apport supplémentaire d'oxygène. Dans le cas d'un alliage ne contenant pas de cuivre, cet oxygène provient uniquement de l'électrolyse de l'acide nitrique libre :

(2) $$2AzO^3H = Az^2O^5 + O + H.$$

Dans le cas des alliages de cuivre, cet oxygène provient d'une part de l'électrolyse du nitrate de cuivre

(3) $$(AzO^3)^2Cu = Az^2O^5 + O + Cu,$$

et d'autre part de l'électrolyse de l'acide nitrique libre. On comprend donc que dans ce cas la quantité nécessaire de cet acide puisse être notablement diminuée.

Quant à la différence de la densité du courant, elle est expliquée par le fait que les produits séparés à la cathode et les réactions électrolytiques sont très différentes en présence et en l'absence du cuivre.

(1) A. HOLLARD, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. 123, p. 1065.
(2) A. HOLLARD, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 17, p. 886; 1897.

N° 222. — Dosage volumétrique de l'aldéhyde éthylique; par M. X. ROCQUES.

Le dosage de l'aldéhyde éthylique en solution très diluée dans l'alcool, c'est-à-dire dans les conditions où on le rencontre généralement dans les eaux-de-vie, peut s'effectuer avec une précision suffisante dans la pratique par colorimétrie, en utilisant la réaction du bisulfite de rosaniline. Cette réaction est, comme on le sait, très sensible et permet de doser par comparaison avec une solution type d'aldéhyde éthylique à 50 milligr. d'aldéhyde éthylique par litre, des solutions renfermant au minimum 20 milligr. d'aldéhyde éthylique par litre. Mais si cette méthode donne de bons résultats, son application est très délicate, et lorsqu'on veut doser l'aldéhyde dans des solutions alcooliques renfermant par exemple 1 à 20 gr. d'aldéhyde éthylique par litre, il faut d'abord diluer celles-ci de 20 à 400 fois leur volume pour pouvoir les comparer à la solution type et l'erreur, se trouvant multipliée par 20 ou 400, peut devenir très importante.

J'ai pensé qu'il valait mieux, dans ce cas, avoir recours à une méthode volumétrique, et j'ai cherché à utiliser 3 réactions quantitatives de l'aldéhyde :

1° Action de l'acide sulfureux ou des bisulfites;

2° Action du nitrate d'argent en présence d'ammoniaque et de soude;

3° Action des hypochlorites.

La première méthode m'ayant paru donner les résultats les plus nets et les plus concordants, c'est à elle que je me suis arrêté.

Le dosage volumétrique de l'aldéhyde éthylique au moyen de l'acide sulfureux a été indiqué par M. Rieter (1). Cet auteur l'a appliqué au dosage de très petites quantités d'aldéhyde. Il fait agir à froid un volume déterminé d'une solution d'acide sulfureux sur la solution d'aldéhyde à titrer. Au bout de 4 heures, il divise le liquide en 2 p. égales : dans la première il titre l'acide sulfureux resté libre au moyen d'une solution d'iode N/100; dans la deuxième il titre l'acide sulfureux total (libre et combiné). Pour cela il fait agir à froid pendant 10 à 15 minutes une solution aqueuse de potasse qui détruit la combinaison aldéhydique, puis il sature l'alcali par addition d'un excès d'acide sulfurique, et il titre au moyen de la liqueur d'iode N/100. La différence entre les 2 dosages

(1) *Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie*, 1896, p. 238.

donne la quantité d'acide sulfureux combiné à l'aldéhyde, sachant qu'une molécule d'aldéhyde (44) se combine à une molécule d'acide sulfureux (64) il en déduit la teneur en aldéhyde.

En cherchant à appliquer cette réaction à des solutions alcooliques renfermant des quantités voisines de 1 0/0, j'ai fait les observations suivantes sur lesquelles j'ai établi un mode opératoire pour le dosage de ce corps.

1° Les solutions aqueuses d'acide sulfureux, sous forme d'acide libre, de sulfites ou de bisulfites alcalins sont peu stables, tandis que les solutions alcooliques de ces mêmes corps présentent une stabilité relativement grande.

C'est ainsi, par exemple, que deux solutions de sulfite de soude, faites l'une dans l'eau, l'autre dans l'alcool à 35°, titrées avec une liqueur d'iode, ont donné :

	Sol. aqueuse. (Iode N/20.)	Solution dans l'alc. à 35°. (Iode N/20.)
	cc	cc
10cc de solution venant d'être faite exigent...	26,4	22,7
10 — au bout de 2 jours exigent..	22,3	25,2
10 — — 5 — ..	18,4	24,5
10 — — 10 — ..	10,5	23,7
10 — — 15 — ..	3,9	23,0

Si on traduit ces résultats en graphiques, on remarque que l'altération du titre des liqueurs est assez régulière ; on voit que la différence est grande entre la stabilité de l'acide sulfureux en solution aqueuse et en solution alcoolique.

2° Les solutions alcooliques des bisulfites alcalins sont celles qui paraissent le mieux convenir au titrage de l'aldéhyde éthylique.

3° Quand la teneur d'une solution aldéhydique atteint 1 0/0 la réaction est très lente à la température de 15°; elle s'effectue plus rapidement à 25-30° et se termine en moins de 4 heures à 50°.

4° Une molécule d'aldéhyde (44) se combine à une molécule d'acide sulfureux (64).

5° Pour les teneurs très faibles en aldéhyde la totalité de l'acide sulfureux combiné est mis en liberté par la potasse, mais il n'en est pas de même pour les solutions concentrées, et une quantité notable d'acide sulfureux combiné échappe à la décomposition. Il en résulte, si on applique la méthode de Rieter, une erreur qui croît avec la richesse en aldéhyde.

Voici quelques chiffres qui montreront l'importance que peut

avoir l'erreur commise en dosant l'acide sulfureux combiné par cette méthode.

MIS EN PRÉSENCE.		TITRAGE DE L'ACIDE SULFUREUX						ERREUR % par ce dernier procédé.
		Au bout de 24 heures.				Aldéhyde calculé.		
Acide sulfureux.	Aldéhyde éthylique.	SO^2 libre.	SO^2 combiné trouvé par la méthode de Riéter.	SO^2 combiné échappant au titrage par la méthode de Riéter.	SO^2 total.	d'après la différence de SO^2 total de SO^2 libre.	d'après le titrage de Riéter.	
0,162	0,050	0,0915	0,0605	0,0075	0,1595	0,047	0,042	11,0
0,243	0,100	0,0995	0,1165	0,025	0,241	0,097	0,080	17,6
0,324	0,150	0,110	0,155	0,0575	0,3225	0,146	0,106	27,3

C'est en mettant à profit les diverses observations ci-dessus que j'ai adopté le mode opératoire suivant :

Mode opératoire. — On prépare les solutions suivantes :

1° *Solution S :* — Sulfite de soude pur et sec 12gr,6, faire dissoudre dans eau 400 cc., ajouter acide sulfurique normal 100 cc. et compléter le volume à 1 litre avec de l'alcool à 90°; on filtre le lendemain pour séparer les cristaux de sulfate de soude qui se sont déposés.

2° *Solution I :* Solution normale décime d'iode dans l'iodure de potassium; 1 cc. de cette solution correspond à 0,0032 d'acide sulfureux et à 0,0022 d'aldéhyde éthylique.

On titre la liqueur S au moyen de la liqueur I en présence d'amidon. Si le sulfite de soude employé est pur, 10 cc. de la liqueur S exigent 20 cc. de liqueur I.

Pour doser l'aldéhyde dans une solution alcoolique, on place 10 cc. de celle-ci dans un ballon jaugé de 100 cc., on ajoute 50 cc. de solution S, on complète le volume de 100 cc. avec de l'alcool à 50° et on agite. Les deux ballons dont le col doit être assez long sont solidement bouchés et chauffés au bain-marie à 50° pendant quatre heures. Au bout de ce temps on fait refroidir, on agite de nouveau; on prélève 50 cc. de chacun des deux liquides sur lesquels on effectue le titrage de l'acide sulfureux libre au moyen de la liqueur I (1).

(1) Il faut ajouter environ 50 cc. d'eau, puis un peu de solution d'amidon. sans quoi, en présence de l'alcool, la coloration finale est rouge brun sale au lieu d'être d'un beau bleu.

Soit A le nombre de cc. de liqueur I exigés par les 50 cc. de liquide du ballon témoin et *a* le nombre de cc. exigés par le ballon contenant la solution aldéhydique, la teneur en aldéhyde par litre de cette dernière sera :

$$(A - a) \times 0,0022 \times 200.$$

Si la liqueur que l'on veut titrer renferme moins de 1 0/0 d'aldéhyde, on diluera les solutions S et I; pour une teneur de 0,5 0/0, on diluera la solution S de son volume d'alcool pur à 50° et on emploiera la liqueur N/20 d'iode.

Pour les solutions à 0,1 0/0, on diluera la solution S de 10 fois son volume d'alcool et on emploiera la liqueur N/100 d'iode.

Ce procédé m'a donné des résultats exacts, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

Aldéhyde éthylique.	
contenue dans 10cc d'alcool.	retrouvée.
0,312	0,310
0,279	0,277
0,100	0,094
0,100	0,093
0,075	0,074
0,050	0,048
0,025	0,023

L'acide sulfureux ne se combine pas avec la paraldéhyde; par conséquent la présence de ce corps n'influe pas sur l'exactitude du dosage. Il n'en est pas de même pour les autres aldéhydes qui se combinent, comme on le sait, avec le bisulfite de soude; aussi le résultat n'exprimera-t-il la teneur exacte en aldéhyde éthylique qu'en l'absence d'autres aldéhydes.

Je pense que cette méthode pourra rendre des services quand il s'agira de titrer des solutions alcooliques d'aldéhyde éthylique ou pour l'analyse des eaux-de-vie quand celles-ci renfermeront, comme j'ai eu maintes fois l'occasion de le rencontrer, des proportions dépassant 1 gr. d'aldéhydes (évalués en aldéhyde éthylique) par litre.

N° 223. — Absorption des liquides par les textiles; par M. Léo VIGNON.

Les textiles peuvent être considérés comme des corps solides pour lesquels le rapport de la surface au volume est représenté par un nombre très grand.

En envisageant, en effet, comme des cylindres les filaments élémentaires de coton, de laine, de soie, on a, pour le rapport de la surface au volume,

$$\frac{\text{surface}}{\text{volume}} = \frac{2}{r} + \frac{2}{h}.$$

h étant la longueur du filament considéré; r le rayon de base du cylindre.

Les valeurs moyennes de r pour les différents textiles sont :

	mm
Coton	$r = 0,010$
Laine	$r = 0,017$
Soie	$r = 0,015$

Pour des cylindres de hauteur h 1 m., on aura :

	Valeur du rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$.
Coton	$\frac{2}{0,010} + 2 = 200002$
Laine	$\frac{2}{0,017} + 2 = 117643$
Soie	$\frac{2}{0,015} + 2 = 133335$

Tandis qu'un cylindre de soie, par exemple, de hauteur 1 et de diamètre 1, donnerait, pour la valeur du rapport :

$$\frac{\text{surface}}{\text{volume}} = \frac{2}{0,5} + \frac{2}{1} = 6.$$

Il résulte de là que les textiles, à cause du très grand développement de leur surface par rapport à leur volume absolu, doivent se comporter comme des corps poreux. Ils manifestent, en effet, pour les gaz et pour les liquides un pouvoir absorbant comparable à celui des corps poreux.

J'ai l'honneur de présenter à la Société chimique quelques expériences relatives à l'absorption des liquides par les textiles.

Absorption de l'eau et de l'alcool. — Des poids déterminés et différents de textiles ont été immergés à la température ordinaire dans divers liquides, jusqu'à complète imbibition; puis ces textiles ont été retirés, égouttés par la simple action de la pesanteur, sans être soumis à aucune pression et pesés de nouveau. J'ai obtenu les résultats suivants :

	POIDS primitifs.	AUGMENTATION de poids après absorption.	ABSORPTION % de textile.
Eau.			
	gr	gr	
Coton	1,000	4,95	495
	0,483	2,38	492
	3,240	15,93	491
Laine	1,000	5,61	561
	0,500	2,80	558
	3,190	17,96	563
Soie décreusée	1,000	5,71	571
	0,555	3,18	572
	2,950	16,90	572
Alcool à 93°.			
Coton	3,000	15,33	511
	1,000	5,12	512
	0,500	2,58	516
Laine	3,000	20,05	668
	1,000	6,68	668
	0,500	3,36	672
Soie	3,000	20,21	673
	1,000	6,72	672
	0,500	3,38	676

Les quantités absorbées sont constantes pour chaque textile quel que soit son poids, à 1 0/0 près environ.

La soie a le pouvoir absorbant le plus fort, celui de la laine est à peine inférieur à celui de la soie, le coton a un pouvoir absorbant notablement moins fort, l'alcool à 93° est absorbé en quantité plus grande que l'eau.

Il résulte de ces déterminations : 1° que les textiles absorbent les liquides en quantités considérables et proportionnelles à leur poids; 2° qu'il existe pour chaque textile et chaque liquide, de véritables coefficients d'absorption.

TABLEAU

Rapport entre la densité des liquides et leur absorption.

	ABSORPTION °/o DE TEXTILE.		
	Soie décreusée.	Laine.	Coton.
Eau	574	559	497
Alcool à 93°	683	575	514
Benzène	592	571	506
Eau + 10 0/0 HCl à 23° B	575	592	482
Eau + 10 0/0 AzH^3 à 20° B	586	588	509
Solutions NaCl : D = 1,066	613	597	522
Solutions NaCl : D = 1,130	648	630	551
Solutions NaCl : D = 1,200	680	660	580

La soie absorbe plus que la laine, l'absorption du coton est la plus faible. Les absorptions ne sont pas proportionelles aux densités, pour des liquides différents. Mais, pour les solutions aqueuses de chlorure de sodiun, les poids de liquides absorbés sont sensiblement proportionnels aux densités. On a en effet :

	SOIE DÉCREUSÉE.		LAINE.		COTON.	
	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
Eau	»	574	»	559	»	497
Solutions NaCl : D = 1,066	611	613	595	597	529	522
Solutions NaCl : D = 1,160	648	648	630	630	561	551
Solutions NaCl : D = 1,200	688	680	670	660	596	580

Absorption par la soie décreusée de divers liquides.

Aniline	781-793 °/o
Nitrobenzène	810-821
Huile d'olive	1195
Glycérine	1611

Pouvoir absorbant des éponges pour l'eau.

Éponge fine	3225-3249 °/o
— grossière	615-638

Résumé. — Les textiles ont, pour chaque liquide, des pouvoirs absorbants spécifiques. La soie possède le pouvoir absorbant le plus considérable; la laine vient ensuite, avec un pouvoir absorbant presque égal; le coton manifeste un pouvoir absorbant moins fort. Physiquement, les textiles doivent être considérés comme

des corps poreux; leur pouvoir absorbant pour l'eau est à peu près égal à celui d'une éponge grossière.

En rapprochant ces résultats de ceux que j'ai obtenus dans l'étude des fonctions chimiques des textiles, on est amené à considérer les textiles comme des corps poreux, doués de fonctions chimiques déterminées. Cette définition est utile pour l'étude des phénomènes de teinture et d'impression.

N° 224. — Dosage du tannin; par M. Léo VIGNON.

J'ai l'honneur de présenter à la Société chimique une méthode nouvelle de dosage du tannin, basée sur le principe suivant : étant donnée une solution aqueuse de tannin, cette substance, à l'exclusion des autres corps qui l'accompagnent d'ordinaire (acide gallique, glucose, etc.), est absorbée facilement et sensiblement en totalité par la soie décreusée; il suffit de maintenir le mélange soie-tannin dissous pendant quatre à cinq heures à la température de 50° c., et d'employer la soie en grand excès par rapport au tannin qui doit être en solution diluée (5 gr. soie, 0g,1 tannin environ dissous dans 100 cc. d'eau).

Le tannin ainsi absorbé peut être dosé par plusieurs procédés :

a Par pesée directe, en déterminant la différence des poids absolus de la soie avant et après absorption.

b Par différence, en pesant l'extrait à 110° de la solution de tannin avant et après l'absorption par la soie.

c Par différence, en titrant par le permanganate de potassium avant et après l'action de la soie, la solution de tannin additionnée de carmin d'indigo.

Dans ce dernier cas, la différence trouvée sur le permanganate est convertie en tannin (acide gallotannique) en appliquant le coefficient d'équivalence de Neubauer, confirmé par Sisley (1 cc. de solution de permanganate de potassium, à 3gr,164 par litre $\frac{K^2Mn^2O^8}{100}$, correspond à 0gr,004155 de tannin pur).

Le procédé *a* est long, compliqué et manque d'exactitude.

Le second *b* très simple et très expéditif, donne des résultats suffisants pour la pratique.

Le troisième *c* est le plus exact.

Voici les expériences justificatives de la méthode proposée :

J'ai effectué des dosages de tannin sur des échantillons de sumac et de galle de Chine, par la méthode nouvelle et par un certain nombre de méthodes anciennes donnant les meilleurs résultats :

1° Méthode nouvelle (absorption soie décreusée, titration au permanganate).

2° Méthode Aimé Girard (absorption par les cordes à violon, titration au permanganate).

3° Méthode Sisley (précipitation du tannin par acétate zinc ammoniacal).

4° Méthode nouvelle (absorption soie, pesée des extraits).

5° Méthode Aimé Girard (absorption cordes à violon, pesée des extraits).

	Tannin trouvé p. 100 de matière.	
	Sumac (20gr feuilles, 1000cc eau).	Galle (10gr, 1000cc eau).
Méthode 1	16.34	52.42
— 2	16.34	52.42
— 3	16.27	52.03
— 4	16.40	52.65
— 5	16.50	53.10

Les résultats sont très concordants, dans les limites d'exactitude des essais techniques.

La méthode basée sur l'emploi de la soie décreusée devra être appliquée de la façon suivante :

Soie. — Soie décreusée lavée et rincée à l'eau distillée. On peut la préparer facilement en traitant 20 gr. de soie grège par 2 bains successifs de 500 cc. d'eau distillée tenant en suspension 50 gr. de savon blanc. Chaque bain doit agir 30 min. à l'ébullition. La soie est lissée dans le bain de savon, essorée, tordue après le premier bain, tordue et rincée complètement à l'eau distillée après le deuxième bain pour enlever tout le savon. Pour chaque dosage de tannin on emploie 5 gr. de soie (pesée à 0g,01 près).

Dissolution de tannin. — On pèse 3 gr. de tannin à l'éther (contient 86 en moyenne pour 100), 10 gr. de matières riches (noix de galle à 50 0/0), 20 gr. de matières moyennes (sumac, écorces de chêne), on épuise méthodiquement avec de l'eau distillée chaude (60°), on filtre et l'on complète avec de l'eau distillée à 1,000 cc. (mesurés à 50° c.).

Permanganate de potassium. — Liqueur à 3,164 $K^2Mn^2O^8$ par litre, vérifiée par l'acide oxalique ou le sulfate ferreux.

Solution d'indigo. — 20 gr. de carmin d'indigo surfin en pâte, à 20 0/0 dans un litre d'eau.

Dosage. — Soit à doser le tannin dans une galle de Chine : 10 gr, de galle sont épuisés par 1,000 cc. d'eau (A), 50 cc. (A) sont étendus à 250 cc. (B).

Titration de l'indigo par le permanganate. — Dans une capsule de porcelaine de 2 litres, on met 1 litre d'eau distillée, 50 cc. de solution indigo, 10 cc. d'acide sulfurique pur; on ajoute ensuite, par une burette à robinet de verre de 50 cc. divisée en $\frac{1 \text{ cc.}}{10}$, la liqueur de permanganate (1 goutte par seconde), en agitant régulièrement jusqu'à décoloration de l'indigo. Soit 22 cc. de permanganate pour 50 cc. d'indigo.

Titration du tannin en présence de l'indigo. — 1 litre d'eau distillée, 50 cc. d'indigo, 50 cc. de tannin, 10 cc. d'acide sulfurique, on a trouvé pour décoloration :

Permanganate	$40^{cc},05$
D'où l'on déduit pour l'indigo	22,00
Soit pour le tannin	18,05

Absorption du tannin. — 100 cc. de liqueur B sont additionnées de 5 gr. de soie décreusée, dans un poudrier de 250 cc. à l'émeri, et maintenues à l'étuve à 50° pendant 5 heures (pas davantage) en agitant de temps en temps. Après refroidissement, la liqueur tannique baignant la soie est titrée à nouveau par le permanganate.

Titration de la liqueur après absorption. — 1 litre d'eau distillée, 50 cc. de liqueur épuisée, 50 cc. d'indigo, 10 cc. d'acide sulfurique, on a trouvé :

Permanganate	$26^{cc},80$
D'où l'on déduit pour l'indigo	22,00
	4,80

Le tannin absorbé par la soie, correspond à

$$18,05 - 4,80 = 13^{cc},25 \text{ permanganate.}$$

On déduit, pour la teneur 0/0 en tannin (compté en acide gallotannique), de l'échantillon considéré

$$13,25 \times 1000 \times 0,004155 = 55,05.$$

Nous avons dit que l'opération pouvait être simplifiée, en perdant un peu de son exactitude, en déterminant l'extrait à 110° avant et après l'absorption, et en calculant le tannin par différence.

La méthode proposée présente les avantages suivants :

La matière absorbant le tannin, la soie décreusée, s'obtient très facilement à l'état de pureté : elle est homogène, régulière, inaltérable, elle se pèse et se manie facilement. Les cordes à violon, au

contraire, demandent une préparation assez longue; les poudres de peau, irrégulières, cédant à l'eau des matières organiques solubles, ne présentent aucune garantie. L'absorption par la soie s'effectue en 5 heures à 50°, tandis que les cordes et la poudre de peau ne peuvent être employées qu'à froid et pendant trente heures environ. Enfin, la coloration de la soie, après absorption permet d'apprécier comparativement le degré de coloration du tannin : cette indication est fort utile pour la teinture et la tannerie.

N° 225. — Sur le dosage du glucose par la méthode de Lehmann; par M. L. MAQUENNE.

Lehmann (*Centralblatt*, 1897, t. **2**, p. 233) et plus récemment Riegler (*Zeit. anal. Ch.*, t. **37**, p. 22) ont proposé de doser le glucose en déterminant le poids de cuivre qui reste en solution après l'attaque à la liqueur de Fehling par l'iodure de potassium et l'hyposulfite.

Pour cela ces auteurs séparent l'oxyde cuivreux par filtration, comme dans les méthodes de Soxhlet et Allihn, puis ajoutent au liquide un *léger* excès d'acide sulfurique et environ 1 gramme d'iodure de potassium; il se forme de l'iodure cuivreux et de l'iode libre, en quantité proportionnelle au poids de cuivre présent, que l'on dose par l'hyposulfite de sodium.

$$2SO^4Cu + 4KI = 2SO^4K^2 + Cu^2I^2 + 2I.$$

Ayant eu occasion d'appliquer cette méthode à un grand nombre de liqueurs d'origine végétale, j'ai reconnu qu'elle peut être simplifiée encore et rendue tout aussi rapide que celle de Violette, sans rien perdre de son exactitude : il suffit pour cela d'effectuer le titrage sur le liquide brut, tenant encore en suspension l'oxyde cuivreux, et en présence d'un *grand excès* d'acide sulfurique, qui facilite la réaction de l'iodure de potassium sur le sulfate de cuivre.

Après un certain nombre d'essais systématiques je me suis arrêté au mode opératoire suivant, qui me paraît répondre à tous les desiderata de l'analyse courante et que je crois pouvoir recommander en toute assurance.

Dans une fiole à fond plat de 125 cc. de capacité on introduit d'abord 10 cc. de liqueur de Fehling (formule Pasteur), puis une quantité de liqueur sucrée telle qu'il s'y trouve moins de 50 milligrammes de glucose et enfin de l'eau, de manière à ce que le volume total du mélange soit exactement 30 cc. On chauffe alors rapidement, on maintient pendant 2 minutes en douce ébullition,

puis on refroidit sous un courant d'eau et on ajoute, sans filtrer, 20 cc. d'acide sulfurique à 50 0/0 en volume (contenant 500 cc. de SO^4H^2 par litre) et 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0.

La liqueur est alors immédiatement titrée par l'hyposulfite à 2 0/0, en présence d'amidon soluble, comme indicateur.

Il est bon de n'introduire celui-ci qu'à la fin de l'opération, alors que le liquide, fortement coloré en brun au début par l'iode mis en liberté, n'est plus que faiblement jaunâtre.

La liqueur de Fehling ayant été titrée à l'avance de la même manière, on sait ainsi combien il reste de cuivre au maximum dans la solution et par conséquent combien il y en a eu de réduit par le sucre employé.

Les résultats sont absolument constants pour le glucose pur et l'opération tout entière n'exige pas plus de 10 minutes.

Le poids de cuivre précipité n'étant pas, comme on le sait, proportionnel à celui du sucre présent dans la solution, il est nécessaire, si l'on veut avoir des résultats exacts, de dresser à l'avance une table de comparaison, semblable à celle d'Allihn, que l'on traduit ensuite sous forme de courbe.

Le tableau suivant donne les volumes d'hyposulfite qui correspondent à des quantités connues de *saccharose*, interverti par la méthode ordinaire.

Sucre en milligrammes.	Hyposulfite en cent. cubes.	Sucre en milligrammes.	Hyposulfite en cent. cubes.
2,5	0,90	30	10,95
5,0	1,80	35	12,70
10,0	3,75	40	14,45
15,0	5,65	45	16,15
20,0	7,45	50	17,80
25,0	9,20	«	»

Chaque division de la burette équivaut par conséquent à un peu moins d'un tiers de milligramme de sucre réducteur, ce qui constitue une approximation suffisante pour la plupart des recherches analytiques.

N° 226. — Acidité des urines. Réponse aux observations de M. Denigès et de M. Lépinois; par M. Ch. LEPIERRE.

Dans le dernier numéro du *Bulletin* (p. 820 à 822) MM. Denigès et Lépinois, en deux notes indépendantes, me font le très grand honneur de s'occuper du travail que j'ai publié sur l'acidité des

urines (*C. R.*, 23 mai 1898; *Bull. Soc. chim.*, t. **19**, p. 655). Que ces messieurs me permettent de répondre à leurs observations.

I. *Note de M. Denigès.* — La divergence entre ce savant et moi est surtout une simple question de priorité, facile à résoudre. En présence du nombre croissant des procédés indiqués pour la détermination de l'acidité des urines, j'ai cru devoir soumettre les plus suivis à une critique expérimentale. Telle est l'origine de mon mémoire; en recourant aux sources chimiques que je possède, je croyais que la méthode à la soude et au chlorure de baryum était due à M. le professeur Armand Gautier, qui m'avait fait l'honneur de présenter ma note à l'Académie. M. Denigès croit avoir été le premier à appliquer, dès 1884, à l'urine, les notions que Maly publiait en 1876-77. Sa thèse de médecine, dont je n'avais pas vu l'analyse dans les répertoires de chimie, m'avait échappé. Je me fais un plaisir de rétablir ce point d'histoire, d'autant plus (ce que M. Denigès du reste ne me reproche pas) que je n'ai jamais eu l'intention de revendiquer pour moi-même la méthode que je préconise.

Pour ce qui touche la partie expérimentale — la plus importante en l'espèce — il se trouve que mes recherches ne font que confirmer pleinement celles de M. Denigès. Etant donné la compétence du savant professeur de l'Université de Bordeaux, je ne puis qu'être satisfait de cette harmonie dans les résultats, surtout puisqu'il s'agit, on le sait et on va le voir, d'une question controversée. La méthode à laquelle je souscris reposera donc sur des bases plus solides, et je propose de l'appeler désormais : méthode Maly-Denigès.

La seule divergence signalée est due à l'objection de M. Blarez, qui a observé à froid la formation de phosphate barytique surbasique; la légère erreur provenant de ce chef me paraît négligeable. M. Denigès propose d'opérer à chaud quoiqu'il ne soit pas absolument certain si, même dans ces conditions, ces sels surbasiques ne se produisent pas, puisqu'il écrit « qu'à chaud ces sels surbasiques ne paraissent pas se produire ». Nous savons, en effet, que l'eau bouillante tend à décomposer les phosphates trimétalliques alcalino-terreux en sels plus basiques, du groupe des apatites, insolubles, et en phosphates acides qui restent dissous. Cette action dissociante de l'eau bouillante peut également s'exercer sur certains des composés précipités.

Il devenait donc nécessaire de résoudre ce point par l'expérience. Dans ce but j'ai préparé une solution de phosphate monosodique pur N/50, soit à $2^{gr},76$ par litre (teneur du même ordre de grandeur que dans le cas des urines). Je l'ai traité, en présence

de soude par le chlorure de baryum à chaud et à froid, en suivant, dans les deux cas, exactement la technique de M. Denigès (1). Voici les chiffres obtenus pour C (cc. de soude nécessaires pour le virage) :

A. — *A chaud.*	Valeur de C.
	cc
1° Après 1 minute d'ébullition (verre à précipité).......	5,6
2° Après 3 minutes d'ébullition (verre à précipité)......	5,7
3° Après 1 minute d'ébullition (dans un ballon).........	5,7

B. — *A froid.*	
1°..	4,6
2°..	4,5

La formule

$$2PO^4H^2Na + 4NaOH + 3BaCl^2 = (PO^4)^2Ba^3 + 6NaCl + 4H^2O,$$

montre que les 0gr,0276 de la prise d'essai (10 cc.) exigeraient théoriquement 0gr,016 de soude. En réalité, les expériences précédentes prouvent qu'à *chaud* ce même poids de phosphate absorbe 0gr,022 à 0gr,023 de soude, tandis qu'à *froid* il n'en absorbe que 0gr,018 à 0gr,019. *Il se forme donc plus de sel surbasique à chaud qu'à froid.* Remarquons en passant que les nombres obtenus à chaud se rapprochent très sensiblement de la formule $(PO^4)^2Ba^3.BaO$ dont la formation exigerait 6 mol. de soude, soit 0gr,024 pour 0gr,0276 de phosphate :

$$2PO^4H^2Na + 6NaOH + 4BaCl^2 = (PO^4)^2Ba^3.BaO + 8NaCl + 5H^2O.$$

Avec l'urine j'ai observé les mêmes faits en suivant la technique de M. Denigès, c'est-à-dire toutes conditions égales, sauf de chauffage. A chaud la quantité de soude absorbée (en d'autres termes l'acidité mesurée) est plus grande qu'à froid et peut modifier la valeur de C de 1 cc. Dans un certain nombre de cas cependant la différence n'est que de quelques dixièmes :

	Valeur de C.	
	A chaud.	A froid.
Urines A........................	4,7	3,0
— B........................	7,7	7,4
— C........................	7,6	7,3
— D........................	5,0	4,1
— E........................	5,9	4,8

Il résulte donc de ces nouvelles expériences que la détermination

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **19**, p. **822**.

de l'acidité *doit se faire à froid,* comme je l'indiquais dans mon travail, et non pas à chaud. Du reste, la technique n'en est que simplifiée, et on réduit au minimum la cause d'erreur provenant de la fixation d'anhydride carbonique.

II. *Note de M. Lépinois.* — Le premier paragraphe de la note de M. Lépinois me rappelle les noms de ceux qui ont indiqué la méthode que j'adopte. Ce que j'ai dit à propos de la note de M. Denigès s'applique ici : je n'ai fait que préconiser, en l'étudiant comparativement avec d'autres, une méthode connue, sans en revendiquer la paternité.

Le travail que M. Lépinois vient de publier (1) et auquel il fait allusion dans sa note ne fait que confirmer mes précédentes conclusions et montre que la question soulevée a quelque intérêt. Cette publication toute récente m'oblige à développer un peu plus ma réponse.

M. Lépinois fait remarquer qu'en 1896 il a montré que $BaCl^2$ augmentait l'acidité d'un milieu contenant du phosphate monosodique et fait naître une réaction acide quand la liqueur renferme du phosphate disodique. Ce savant ajoute « que par ce moyen l'acidité d'une urine peut s'accroître d'un tiers et même davantage, ce qui explique les chiffres plus élevés de M. Lepierre ».

A cela je répondrai :

1° L'action qu'indique M. Lépinois ne saurait se produire dans les conditions où la méthode Maly-Denigès (voir ci-dessus) est employée, attendu que l'addition de $BaCl^2$ se fait après alcalinisation par la soude; il ne saurait donc exister de phosphates sodiques acides susceptibles de donner la réaction que signale M. Lépinois.

Ce n'est donc pas cette action qui explique les chiffres plus élevés que l'on obtient et que j'ai obtenus avec la méthode Maly. L'explication est toute autre et dans mon mémoire j'ai eu soin de développer ce point capital, qui se résume en ce que *par la méthode que j'adopte nous déterminons l'acidité correspondant à tous les hydrogènes basiques, c'est-à-dire l'***acidité absolue**, au lieu que par les méthodes de saturation directe ou indirecte, sans intervention de $BaCl^2$, on ne mesure qu'une partie de l'acidité des urines — *acidité relative* — puisque par ces procédés on ne peut arriver à la saturation totale des hydrogènes basiques. Ce point ne peut souffrir de discussion et tous sont d'accord sur la définition de

(1) *Archives de médecine expérimentale et d'anatomie pathologique*, septembre 1898, p. 712.

l'acidité. Il est donc naturel et facile à prévoir que les résultats obtenus dans le premier cas seront plus élevés, et M. Lépinois ne pouvait écrire que sa méthode (1896) *donnait bien la valeur de l'acidité totale* (1).

2° Aussi ne m'arrêterais-je pas à revenir sur ce point de toute évidence si je ne tenais à montrer à M. Lépinois qu'il est tout naturel que par la méthode qu'il recommandait en 1896, il ait vérifié que l'acidité des liquides renfermant des phosphates monosodique ou disodique augmentait en présence de $BaCl^2$ et qu'au contraire, il n'aurait constaté aucun changement de l'acidité réelle s'il avait employé une méthode donnant la somme des hydrogènes basiques. En effet, dans le cas du phosphate monosodique et $BaCl^2$, on a :

$$2PO^4H^2Na + 3BaCl^2 = (PO^4)^2Ba^3 + 2NaCl + 4HCl.$$

Par la méthode de M. Lépinois (1896) on observera en effet une augmentation apparente de l'acidité (en présence du tournesol ou de la phtaléine, par exemple), puisque, par ce procédé, la liqueur est considérée neutre dès que le phosphate monosodique est transformé en disodique, alcalin à la phénolphtaléine, mais renfermant encore un hydrogène basique non saturé. En réalité, l'acidité absolue n'a pas varié. Il en sera de même dans le cas du phosphate disodique et du chlorure de baryum, cas qui peut se formuler comme ci-dessus.

Deux mots maintenant sur la nouvelle méthode indiquée par M. Lépinois et qui se résume en ceci : éliminer la chaux des urines par l'oxalate de potassium et, dans le liquide filtré, déterminer l'acidité par la première méthode du même auteur (excès de potasse titrée et détermination de cet excès par HCl titré en présence de phtaléine).

Les conclusions que j'appliquais à la première méthode de M. Lépinois (2) s'appliquent à la modification que cet auteur vient de publier, c'est-à-dire que par ces procédés, on ne saurait mesurer l'acidité absolue de l'urine ni d'un liquide complexe quelconque. On n'obtiendra jamais ainsi qu'une *acidité relative* et *partielle.*

Des deux méthodes de M. Lépinois la première est encore la meilleure.

M. Lépinois a observé que l'addition de sels neutres de calcium à des solutions de phosphates ou à des urines augmentait l'acidité primitive, déterminée par la méthode indirecte ci-dessus indiquée.

(1) *Loc. cit.*, p. 713.
(2) *Loc. cit.*, p. 659.

Il en conclut « que la chaux faussant les dosages acidimétriques » et comme « il n'est pas possible de doser rigoureusement l'acidité chaque fois qu'un phosphate alcalin se trouve en présence de la chaux », il convient alors d'éliminer cette chaux pour procéder ensuite à la détermination de l'acidité, d'où la deuxième méthode que recommande aujourd'hui M. Lépinois.

Tout d'abord, on ne conçoit pas bien l'élimination de la chaux que recommande M. Lépinois; en effet, nous devons déterminer l'acidité d'un liquide telle qu'elle est et non pas telle qu'elle devrait être. L'augmentation de l'acidité observée par M. Lépinois est *relative;* en réalité, l'addition de sels neutres de calcium n'augmentant pas le nombre d'H basiques, l'acidité absolue ne changera pas. En d'autres termes, si M. Lépinois, au lieu d'employer sa première méthode pour déterminer l'acidité des liqueurs, avait recouru par exemple à la méthode Maly, il est certain et évident qu'il n'aurait observé aucune augmentation d'acidité. M. Lépinois explique le phénomène observé soit par la formation d'un phosphate trimétallique de sodium et calcium (I), soit par une réaction de double décomposition (II).

I $$PO^4H^2Na + CaCl^2 = PO^4CaNa\ (1) + 2HCl,$$

II $$2PO^4H^2Na + 3CaCl^2 = (PO^4)^2Ca^3 + 2NaCl + 4HCl.$$

Or, on voit que, dans l'une ou l'autre hypothèse, l'*acidité absolue*, mesurée par une méthode quelconque donnant la somme des H basiques, n'a pas changé; au contraire, par le procédé de M. Lépinois, on observe une augmentation de l'acidité apparente, qui correspond au double de l'acidité observée au début, puisque par cette méthode le terme de la neutralité correspond à la transformation du phosphate monosodique en phosphate dimétallique. Reprenons les équations I ou II; on voit que l'élimination ou la non-élimination de la chaux par un sel neutre, tel que l'oxalate d'ammonium ou de potassium, n'aura aucun effet sur l'acidité absolue. Il en résulte aussi que la première méthode de M. Lépinois (présence des sels de calcium) est préférable à sa seconde (élimination de ces sels), car il se rapproche plus ainsi de l'acidité vraie et que, tout bien considéré, M. Lépinois devrait, *au lieu d'éliminer* les sels de calcium, en *ajouter suffisamment pour que les équations qu'il indique soient totales.* Il se rapprocherait ainsi encore plus de

(1) Que M. Lépinois formule en équivalents $PO^5.2CaO.NaO$.

l'acidité absolue et l'atteindrait même dans le cas où la liqueur ne renfermerait que du phosphate monosodique (1).

Le seul point sur lequel je suis absolument d'accord avec M. Lépinois, c'est lorsqu'il condamne la méthode de M. Joulie (2), au sucrate de chaux, méthode dont j'ai démontré le premier l'inexactitude dans mon travail (3), avec des arguments identiques à ceux que M. Lépinois vient de publier.

En résumé, dans l'état actuel de la science, la méthode que je considère comme donnant la mesure la plus exacte de l'acidité absolue d'une urine ou d'un liquide complexe est celle de *Maly-Denigès* que recommandent également différents auteurs (A. Gautier, Engel et Moitessier, etc.), mais en opérant à froid comme je l'indiquais (4).

(Université de Coimbra, laboratoire de microbiologie.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur un nouvel élément constituant de l'air atmosphérique ; William RAMSAY et Morris W. TRAVERS *(C. R.*, t. **126**, p. 1610 ; 6.6.98).— Les auteurs ont fait évaporer lentement 750 cc. d'air liquide à l'exception des 10 derniers centimètres cubes ; le gaz provenant de ce petit résidu a été recueilli ; on l'a privé d'oxygène par le cuivre métallique et d'azote par un traitement avec un mélange de chaux et de magnésium suivi de l'action de l'étincelle électrique en présence d'oxygène et de soude. On a ainsi obtenu finalement 26^{cc},2 d'un gaz montrant faiblement le spectre de l'argon et, de plus, un spectre non encore signalé. Les auteurs ayant examiné les raies spectrales du nouveau gaz, affirment avoir affaire à un corps gazeux inconnu jusqu'ici. Sa densité serait égale à 22,47, celle de l'oxygène étant égale à 16. La longueur d'onde du son déterminé dans le nouveau gaz montre que, comme l'argon et l'hélium, celui-ci est monoatomique.

(1) Astruc, Imbert, Pagès, etc., ont vérifié l'exactitude de cette méthode en employant $BaCl^2$. J'ai développé ce point dans mon travail (p. 665).

(2) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1er février 1898.

(3) *Loc. cit.*, p. 660 à 662.

(4) Cela ne veut pas dire que seule la méthode aux sels de baryum soit recommandable. J'étudie depuis quelque temps un procédé tout différent qui, je le crois, résoudra également le problème.

L'atmosphère renferme donc un gaz nouveau, doué d'un spectre caractéristique, plus lourd que l'argon, moins volatil que l'azote, l'oxygène et l'argon; les auteurs proposent de le nommer *krypton*, c'est-à-dire « *caché* ». Son symbole serait Kr.

(M. Berthelot, à la suite de cette communication, fait remarquer que la forte raie verte du krypton coïncide sensiblement avec la raie brillante n° 4 de l'aurore boréale. Il propose de désigner le nouveau gaz du nom d'*eosium*. G. ANDRÉ.

Nouveaux gaz de l'air atmosphérique; RAMSAY et TRAVERS (*C. R.*, t. **126**, p. 1762; 20.6.98). — Outre le krypton, il existe encore, en très petite quantité, deux nouveaux gaz dans l'argon retiré de l'air. La première fraction, non encore absolument pure, ne fournit plus les lignes de l'argon que d'une façon très affaiblie. Le tube, illuminé par le courant, possède une lumière rouge orangé. Le spectre est formé d'un grand nombre de raies très fortes dans le rouge orangé et le jaune, et de quelques lignes dans le violet foncé. Ce gaz est nommé *néon* par les auteurs. A la fin de la distillation de l'argon liquide, il reste un corps solide qui se volatilise très lentement. Sa densité est de 19,87, celle de l'argon étant de 19.94. Son spectre diffère absolument de celui de l'argon. Les auteurs donnent à ce nouveau gaz le nom de *métargon*. Le néon et le métargon sont tous deux monatomiques. G. ANDRÉ.

Sur le spectre et la nature du néodyme; Eug. DEMARÇAY (*C. R.*, t. **126**, p. 1039; 4.4.98). — L'auteur a soumis une importante quantité d'oxyde de didyme purifié de lanthane et de cérium à des séries de fractionnements par la méthode des azotates ammoniacaux. Il a obtenu un azotate double ne présentant plus trace de la principale bande du praséodyme; cet azotate a été le point de départ de nouveaux fractionnements qui ont permis d'éliminer, d'une part, du samarium et des terres avoisinantes, d'autre part une faible trace de praséodyme; la conclusion est que le néodyme est un corps simple et non un mélange d'éléments. Le néodyme de diverses provenances présente toujours, une fois purifié, identiquement le même spectre.

L'oxyde de néodyme provenant de la calcination de l'oxalate à l'air est bleu clair franc, avec reflets lilas : de faibles traces de praséodyme, samarium ou terbium altèrent sa couleur. C'est là un assez bon indice de sa pureté. Les sels de néodyme, sous faible épaisseur, ont une couleur bleu lilacé, sous épaisseur moyenne rose violacé; en solution concentrée et sous forte épaisseur violet rou-

geâtre. De faibles proportions de samarium ou de praséodyme font passer la couleur à un rouge plus ou moins jaune ou brun.

L'auteur décrit ensuite les bandes d'absorption du néodyme et fait remarquer que ce spectre varie énormément dans certaines bandes avec la nature de l'acide. G. ANDRÉ.

Sur le poids atomique du tellure; R. METZNER *C. R.*, t. **126**, p. 1716; 13.6.98). — On a souvent discuté la question de savoir si le poids atomique du tellure est plus grand ou plus petit que celui de l'iode. La purification du tellure par distillation n'est pas un bon procédé. L'auteur emploie du tellure provenant de la décomposition de l'hydrogène telluré et il fixe le poids atomique du tellure par deux méthodes : 1° par la synthèse du sulfate de tellure et la dessiccation de ce sulfate entre 350 et 400°, ce qui a fourni les chiffres 127.9, 128, 127.8; 2° par la réduction de l'acide tellureux au moyen de l'oxyde de carbone en présence de l'argent, ce qui a fourni les chiffres 127.8, 128.0, 128,24, 128.0. La moyenne générale, plus forte que celle obtenue par Brauner et Staudenmaier, est de 127.9. G. ANDRÉ.

Sur la température d'ébullition de l'ozone liquide; L. TROOST (*C. R.*, t. **126**, p. 1751; 20.6.98). — La température d'ébullition de l'ozone liquide, sous la pression atmosphérique, est de — 119°.
G. ANDRÉ.

Sur la constitution des alliages ternaires ; Georges CHARPY (*C. R.*, t. **126**, p. 1645 ; 6.6.98).— L'auteur a montré que la solidification d'un alliage de plomb, d'étain et de bismuth comprend 3 périodes successives : dans la première, il se sépare des grains d'un métal pur, plomb, étain ou bismuth ; dans la deuxième, un mélange de deux de ces métaux ; dans la troisième, les trois métaux se déposent simultanément. Quand on examine au microscope les alliages solidifiés, il est possible de constater nettement l'existence de ces trois dépôts successifs. Ce cas est le plus simple ; en effet, en général, le nombre des types de constitution sera plus considérable parce que le nombre des corps solides qui peuvent se séparer est supérieur à trois et comprend des composés définis, binaires ou ternaires. G. ANDRÉ.

Action du sodammonium en excès sur le phosphore rouge; C. HUGOT (*C. R.*, t. **126**, p. 1719; 13.6.98). — L'auteur décrit l'appareil qui lui permet de faire entrer en réaction le sodammo-

nium, préparé au moyen du gaz ammoniac et du sodium, avec le phosphore rouge. Il obtient ainsi un corps jaune $P^2H^3Na^3$ se formant par suite de la réaction :

$$6AzH^3Na + 2P = P^2H^3Na^3 + 3AzH^2Na + 3AzH^3.$$

Ce corps jaune, traité par les acides et l'eau, donne de l'hydrogène phosphoré PH^3. Chauffé dans le vide, $P^2H^3Na^3$ perd d'abord un peu de gaz ammoniac qu'il retient; vers 100°, il se fait PH^3 et un peu d'hydrogène. De 150 à 200°, PH^3 diminue beaucoup; de 200 à 300°, il ne se dégage que de l'hydrogène. G. ANDRÉ.

Sur les sulfoantimonites des métaux alcalino-terreux; POUGET (*C. R.*, t. **126**, p. 1792; 20.6.98). — L'auteur fait réagir Sb^2S^3 sur les sulfures alcalino-terreux. Avec le sulfhydrate de baryum, on obtient une masse d'abord verte, puis jaune et d'apparence cristalline d'orthosulfoantimonite $Sb^2S^6Ba^3 + 8H^2O$. Avec le sulfure neutre BaS, et à chaud, on a les mêmes résultats. A froid, on obtient une masse cristalline verdâtre de pyrosulfoantimonite $Sb^2S^5Ba^2 + 8H^2O$. Le sulfhydrate de strontium fournit de même $Sb^2S^6Sr^2 + 10H^2O$. Le sulfure neutre donne le pyrosulfoantimonite $Sb^2S^5Sr^2 + 15H^2O$. Le sulfure de calcium dissout facilement le sulfure d'antimoine, surtout à chaud, et fournit le pyrosulfoantimonite $Sb^2S^5Ca^2 + 15H^2O$. On n'a pu obtenir l'orthosulfoantimonite de calcium. Tous ces composés sont très oxydables.

G. ANDRÉ.

Sur les mélanges phosphorescents formés par le sulfure de strontium; José Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. **126**, p. 1508; 23.5.98). — L'auteur a montré déjà qu'une petite quantité de SrS phosphorescent possède la propriété de rendre lumineux, à l'obscurité, une masse d'un corps inerte avec laquelle il est intimement mélangé ou dans laquelle le sulfure se produit à haute température. L'auteur étudie le cas du mélange de deux substances actives (CO^3Ba, CO^3Sr et soufre), d'une substance inerte et de deux substances actives ($SO^4Ba + CO^3Sr + CO^3Ba + S$; $CO^3Sr + CO^3Ca$; $CO^3Ca + CO^3Ba$). Pour que la phosphorescence soit produite, il ne faut pas moins de 2,5 0/0 de chacune des substances actives; au delà, la phosphorescence augmente avec la proportion de la matière active. On augmente l'intensité de la luminescence en ajoutant au mélange de $BaSO^4$,S et des carbonates, avant de chauffer, des traces de CO^3Na^2, NaCl et de sous-nitrate de bismuth. La couleur de la phosphorescence est toujours intermédiaire entre la couleur

propre des substances actives employées. La température la plus convenable pour obtenir ces mélanges phosphorescents est celle du rouge cerise ; au blanc et en prolongeant le chauffage, on peut n'obtenir que des produits dénués de phosphorescence.

G. ANDRÉ.

Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène; P. WILLIAMS (*C. R.*, t. **126**, p. 1722 ; 13.6.98). — On prépare un carbure de la formule TuC en mélangeant de l'ac. tungstique avec du fer et du coke de pétrole; on chauffe au blanc pendant une heure. Le culot obtenu renferme le carbure mêlé de fer et de carbure double. On attaque par HCl et on peut enlever à l'aimant le carbure double. La lévigation du produit restant permet de se débarrasser du graphite.

Le carbure TuC peut aussi se préparer en chauffant le même mélange au four électrique. Ce carbure est une poudre gris de fer formée de cristaux cubiques, très dure. D = 15.7. Il n'est pas altéré au rouge dans l'hydrogène sec; il s'oxyde lentement quand on le chauffe dans l'air ou dans l'oxygène. Il est attaqué à froid par le fluor; Cl, Br, I sont sans action au rouge vif. G. ANDRÉ.

Sur le poids atomique de l'azote; M. VÈZES (*C. R.*, t. **126**, p. 1714 ; 13.6.98). — L'auteur critique les résultats des expériences de MM. D. Berthelot et Leduc relativement au poids atomique de l'azote. Ces deux expérimentateurs ont trouvé, par des méthodes physiques, le nombre de 14.0005; Stas avait trouvé, par des méthodes chimiques, 14.044. Or, Stas, dans un mémoire publié après sa mort, ayant soumis à un examen minutieux les échantillons d'argent incriminés, qu'il avait employés au point de vue de la quantité d'oxygène occlus qu'ils pouvaient contenir, a trouvé que, toute correction faite, le poids atomique de l'azote déterminé par sa méthode était égal à 140.040. G. ANDRÉ.

Sur une combinaison cristallisée de l'acétylène avec le chlorure cuivreux; CHAVASTELON (*C. R.*, t. **126**, p. 1810; 20.6.98). — Cette combinaison prend naissance par l'action d'un courant d'acétylène pur sur une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux ou sur une solution aqueuse ou alcoolique de chlorure cuivrique en présence de cuivre. Dans le premier cas, il se dépose des cristaux volumineux; dans le second, des aiguilles soyeuses, feutrées. Pour isoler les cristaux, on décante le liquide, on lave à l'alcool et à l'éther anhydres refroidis à 0° et saturés d'acétylène.

On dessèche dans l'acétylène sec. On obtient ainsi le composé $C^2H^2.Cu^2Cl^2$. G. ANDRÉ.

Sur un mode de formation synthétique du carbonylferrocyanure de potassium; J. A. MULLER (*C. R.*, t. **126**, p. 1421; 16.5.98). — Si on abandonne à la temp. ordinaire, en vase clos, une solution de cyanoferrure de potassium, à 200 gr. par litre, en présence d'une quantité un peu plus qu'équimoléculaire d'oxyde de carbone, il n'y a pas, au bout de quelques heures, trace appréciable de carbonylferrocyanure ; au bout de 30 jours, 1/4 pour cent de la quantité de prussiate est transformé ; à 60-65°, la transformation est de 4 0/0 dans le même temps; à 100°, elle est plus grande et plus rapide; à 130°, elle dépasse 90 0/0 et la réaction est terminée en moins de 48 heures. G. ANDRÉ.

Préparation biologique du lévulose au moyen de la mannite; Camille VINCENT et DELACHANAL (*C. R.*, t. **125**, p. 716 ; 8.11. 97). — Le ferment du sorbose de M. Bertrand se développe dans un milieu contenant de la mannite : il en détermine l'oxydation et donne du lévulose. On prend, comme milieu de culture, une solution de peptone à 0,5 pour 100 convenablement minéralisée et contenant 3 pour 100 de mannite. On stérilise, on ajoute le ferment, on maintient à 30°. On presse les masses gélatineuses formées et on traite le liquide par le sous-acétate de plomb. Le pp. étant séparé, on élimine Pb par H^2S, puis on concentre à sirop dans le vide. Il se dépose un peu de mannite inaltérée et on traite la masse entière par de l'alcool : on sépare par filtration la mannite et des impuretés. Le sirop qui reste après distillation de l'alcool renferme un sucre réducteur dont l'osazone fond à 205°, point de fusion de l'osazone du dextrose et du lévulose. L'examen polarimétrique du liquide dont on a déterminé la quantité de sucre réducteur au moyen de la liqueur de Fehling, montre que ce liquide contient surtout du lévulose. On a isolé celui-ci à l'état de lévulosate de chaux, on a décomposé par l'acide oxalique, neutralisé par $CaCO^3$ et fait un essai polarimétrique, lequel a fourni un pouvoir rotatoire très voisin de celui du lévulose pur. G. ANDRÉ.

Action de la cyanamide sur le chloranile en présence de la potasse ; H. IMBERT (*C. R.*, t. **126**, p. 1879; 27.6.98). — L'auteur à montré antérieurement que la cyanamide, agissant sur le bromanile en présence de potasse, fournissait le corps :

$$CAz^2{=}C^6Br^2(OK)^2{=}Az^2C.2H^2O.$$

Le chloranile se conduit de même et donne un dérivé qui perd son eau à 105°. Traité par AzO^3Ag, ce corps donne un sel diargentique, Le dérivé dipotassique, traité par un excès de potasse à l'ébullition, vire au rouge en dégageant de l'ammoniaque; un traitement par HCl permet d'isoler de ce liquide l'*ac. chloranilique* $O{=}C^6Cl^2(OH)^2{=}O$. L'action de l'alcali sur le dérivé potassique de la cyanamide et de la tétrachloroquinone fournit donc du chloranilate de potassium, lequel ne peut différer du sel précédent que par la substitution de deux fois $(Az^2C)''$ aux deux atomes d'oxygène quinoniques. — L'action d'un acide sur le dérivé dipotassique donne un liquide bleu, puis violet; l'auteur n'a pas encore pu isoler à l'état de pureté l'agent de la coloration violette : $CAz^2{=}C^6Cl^2(OH)^2{=}Az^2C$.

G. ANDRÉ.

Sur les fonctions organiques pouvant se combiner au sulfate mercurique. Cas des acétones; G. DENIGÈS (*C. R.*, t. **126**, p. 1868; 27.5.98). — En chauffant à l'ébullition au réfrigérant ascendant, pendant 2 à 4 minutes, une acétone grasse avec un très grand excès du réactif mercurique décrit précédemment par l'auteur (5 gr. HgO dissous dans 20 cc. $SO^4H^2 + 100$ cc. H^2O), il se forme, soit dans le cours de l'ébullition, soit par refroidissement, des composés insolubles ou très peu solubles de la forme :

$$(SO^4Hg)^2.3HgO.CO.R'^2 = \begin{matrix} SO^4 < \begin{matrix} Hg\text{-}O\text{-}Hg\text{-}O \\ Hg \end{matrix} \\ SO^4 < Hg\text{-}O\text{-}Hg\text{-}O \end{matrix} > C < \begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}.$$

Cette réaction est quantitative avec l'acétone ordinaire; avec les acétones plus élevées, les rendements sont plus faibles par suite d'une oxydation de l'acétone. Si on emploie un excès d'acétone, on diminue beaucoup le rendement.

G. ANDRÉ.

Sur une heptacétine cristallisée, dérivée de l'ouabaïne; ARNAUD (*C. R.*, **126**, p. 1654; 6.6.98). — Vers 60°, l'anhydride acétique, additionné de $ZnCl^2$, agit sur l'ouabaïne anhydre; le mélange étant versé dans l'eau chaude donne un magma cristallin qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool : une partie de l'acétine cristallise en petites écailles brillantes, il se forme en même temps une forte proportion d'acétine amorphe très soluble dans l'alcool.

L'acétine cristallisée est soluble dans l'eau, insoluble dans l'ac. acétique, l'alcool chaud, l'éther acétique, l'acétone. Elle fond vers 310° en se décomposant rapidement, elle est lévogyre, $[\alpha]_D = -68°,5$. Saponifiée par les alcalis, elle fournit un corps amorphe à fonction acide, se rapprochant de l'ac. ouabaïque, mais qui en diffère par

son pouvoir rotatoire de valeur moindre. Ce corps acide, soumis à l'hydrolyse, donne une résine insoluble dans l'eau et du rhamnose. Cette acétine cristallisée possède donc encore la fonction glucoside, elle est un dérivé de l'ouabaïne et non pas d'un produit de dédoublement de celle-ci. C'est une *heptacétine*, comme le montre l'analyse, qui prend naissance après déshydratation de l'ouabaïne: $C^{30}H^{46}O^{12}$-$H^2O = C^{30}H^{44}O^{11}$; ce dernier corps donne l'heptacétine: $C^{30}H^{37}(C^2H^3O)^7O^{11}$. L'ouabaïne contient donc 9 hydroxyles dont quatre appartenant au groupe du rhamnose; les cinq autres appartiennent au second groupement, encore inconnu, qui perd deux OH en se déshydratant avant de s'éthérifier. L'acétine amorphe est l'éther d'un produit de déshydratation plus avancé de l'ouabaïne qui perd alors deux molécules d'eau avant de s'éthérifier, ne conservant ainsi que cinq OH. G. ANDRÉ.

Sur le traitement industriel de l'émeraude au four électrique; P. LEBEAU (*C. R.*, t. **126**, p. 1202; 25.4.98). — L'émeraude peut être totalement réduite au four électrique par un chauffage prolongé (dix minutes, sous l'action d'un courant de 950 ampères et 45 volts) dans un tube de charbon : SiO^2 distille, il reste une masse fondue constituée par un mélange de carbure d'aluminium et de glucinium, de siliciures de fer et de carbone. Les acides étendus attaquent cette masse et dissolvent l'alumine et la glucine. L'auteur a opéré en grand sur 100 kilogr. d'émeraude mélangés de 50 kilogr. de coke; le tout, bien pulvérisé, est chauffé 1 heure avec un courant de 1500 ampères dans un four à carbure de calcium. La substance chauffée formait alors 2 couches, une couche sup. constituée par une masse fondue siliceuse, inattaquable aux acides, dont la partie centrale contenait: $SiO^2 = 53.8$, $Al^2O^3 = 20.53$, $GlO = 13.9$; la partie externe : $SiO^2 = 58.2$, $Al^2O^3 = 19$, $GlO = 12.4$. La couche inf. avait une cassure cristalline, son éclat était celui de Si cristallisé. On en isole Si libre en traitant la masse pulvérisée par HF, puis par SO^4H^2. L'analyse d'un fragment fondu a donné : $Si = 64$, $Fe = 16$, $Al = 15.4$, $Gl = 2.3$.

Pour obtenir une réduction plus énergique, l'auteur chauffe l'émeraude avec du carbure de calcium; d'après les indications de M. Moissan, ce dernier corps réduit très bien les oxydes métalliques. Abandonnée à l'air humide, la masse se délite d'elle-même: Al et Gl y figurent sous forme d'oxydes hydratés ou de carbures, facilement attaquables par les réactifs. HF ou SO^4H^2 permettent d'extraire rapidement 90 à 95 0/0 de la glucine de l'émeraude.

G. ANDRÉ.

Production d'acides gras volatils au moyen des eaux de désuintage des laines; A. et P. BUISINE (*C. R.*, t. **125**, p. 777; 15.11.97). — On distille, dans un courant de vapeur d'eau, l'eau de désuintage fermentée et acidulée par SO^4H^2. Au point de vue des acides volatils, 1 litre d'eau fermentée en contient 16 gr. (évalués en SO^4H^2). Les auteurs ont exécuté le dosage des acides volatils à l'état d'éthers éthyliques. 100 parties du mélange renferment : ac. formique, traces; ac. acétique, 60; ac. propionique, 25; ac. butyrique, 5; ac. valérianique, 4; ac. caproïque, 3; ac. benzoïque, 3. On peut isoler, complètement ou en partie, l'ac. acétique du mélange en ajoutant à celui-ci CO^3Ca en quantité convenable de façon à saturer la proportion d'ac. acétique qu'on désire séparer. La chaux se fixe intégralement sur $C^2H^4O^2$; on traite la solution par un courant de vapeur d'eau, lequel entraîne les acides volatils restés libres et il reste comme résidu de l'acétate de chaux pur.

G. ANDRÉ.

Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces; Maurice NICLOUX (*C. R.*, t. **126**, p. 746 ; 7.3.98). — Le procédé de dosage préconisé repose sur le fait bien connu que CO est oxydé par l'anhydride iodique à 150° en donnant $CO^2 + I$; on emploie ensuite le procédé de Rabourdin, qui consiste à mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium par l'ac. sulfurique nitreux; on dissout l'iode dans un volume connu de $CHCl^3$ et on compare la teinte ainsi obtenue à celle que l'on obtient dans les mêmes conditions avec une solution titrée de KI.

On fait passer le gaz dans lequel se trouve CO sur de la potasse solide qui le prive de H^2S, de SO^2 et de CO^2, puis ce gaz traverse un tube en U à ponce sulfurique, puis un tube contenant de l'acide iodique chauffé à 150°. La vapeur d'iode qui prend alors naissance se rend dans un tube contenant une solution alcaline. Cette dernière solution, contenant l'iode, est rendue acide par SO^4H^2, on l'additionne d'un peu de nitrite de soude, puis de $CHCl^3$ ou de CS^2 et on agite. On compare la teinte que prend le dissolvant avec celle obtenue dans les mêmes conditions avec une solution titrée de KI à $0^{mgr},1$ de KI par centimètre cube. On dose ainsi CO contenu dans l'air, dans des proportions variant de 1/1000e à 1/50000e.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air; Armand GAUTIER (*C. R.*, t. **126**, p. 793; 14.3.98). — L'auteur emploie depuis plusieurs années la méthode qui con-

siste à oxyder l'oxyde de carbone par l'anhydride iodique. Il a constaté que cette réaction a lieu lorsque CO est dilué de 20,000 fois son volume d'air; la réaction est totale et facile à 60° et même à 45°. L'acétylène commence à s'oxyder très sensiblement à 60° en mettant de l'iode en liberté. De plus, certains gaz, comme l'éthylène, difficilement oxydables, même à 150°, empêchent l'oxydation de CO quand ils sont mélangés avec lui, même en faibles proportions. G. ANDRÉ.

L'acide carbonique de l'atmosphère; Albert LÉVY et H. HENRIET (*C. R.*, t. **126**, p. 1651 ; 6.6.98). — Les auteurs dosent simultanément chaque jour CO^2 par la potasse et par la baryte. A Montsouris, on a obtenu les mêmes nombres avec les deux bases. A la place Saint-Gervais, au centre de Paris, l'identité des deux résultats est l'exception. Tantôt les chiffres sont pareils à un millionnième près, tantôt il y a des différences de 30 millionièmes et au delà, la baryte donnant des chiffres plus élevés. Les auteurs pensent que les deux bases absorbent CO^2 de même façon, mais, au contact de l'oxygène de l'air, ces deux bases transformeraient en CO^2, et cela avec des vitesses différentes, le carbone des mat. organiques gazeuses existant dans l'air. En effet, le même air qui donne des poids différents de CO^2 avec la potasse et la baryte étant débarrassé des matières en suspension, puis dirigé dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant de l'oxyde de cuivre, donne alors des poids égaux de CO^2 avec BaO et KOH, poids qui sont légèrement plus élevés que dans la première expérience. Des dosages effectués au niveau du sol indiquent que, vraisemblablement, la terre est la source principale de ces mat. gazeuses. Celles ci doivent être brûlées par l'ozone atmosphérique, ce qui expliquerait la faible proportion et même parfois l'absence de ce dernier gaz dans l'air des villes. G. ANDRÉ.

Analyse optique des urines, sucre diabétique thermo-optique positif et négatif; Frédéric LANDOLPH (*C. R.*, t. **125**, p. 118 ; 12.7.97). — Une urine franchement diabétique fermente rapidement dès la temp. ordinaire; son pouvoir réducteur est double de celui du sucre de raisin; 100 gr. de sucre répondent à 441 gr. d'oxyde de cuivre. Ce sucre est thermo-optique positif, c'est-à-dire qu'avec l'urine examinée au polaristrobomètre à la temp. ordinaire, puis après ébullition, le pouvoir optique est souvent augmenté de plusieurs degrés. En dosant le sucre par la liqueur de Fehling seulement, on obtient un chiffre d'autant plus élevé

que le sucre diabétique l'emporte sur le sucre thermo-optique négatif qui l'accompagne toujours et dont le pouvoir réducteur seul se rapproche de celui du sucre de raisin. Ce dernier fermente beaucoup plus lentement que le sucre diabétique; il se comporte comme le sucre de raisin et perd par ébullition, en partie ou en totalité, son pouvoir rotatoire positif. G. ANDRÉ.

Dosage du carbone total dans les produits d'élimination; A. DESGREZ (*C. R. Soc. de biol.*, 1897, p. 107). —Le principe de la méthode est la tranformation du carbone des produits organiques en acide carbonique par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et chromique. On a vérifié que la totalité du carbone des substances éliminées par l'organisme fournit, sous l'influence de ces agents, du gaz carbonique à 0,5 0/0 près (urée, cholestérine, acides urique, hippurique, lactique, palmitique, crésols, indol scatol, créatine).

On introduira, par exemple, 10 gr. d'urine dans un ballon de 100 cc., à large col, dont le bouchon de verre, bien rodé, livre passage : 1° à un réfrigérant à boule pour condenser la vapeur d'eau, 2° à un tube destiné à amener un courant d'air pour balayer l'appareil à la fin de l'opération; 3° à un tube à brome destiné à introduire 8 gr. ac. chromique dissous dans un minimum d'eau et peu à peu 30 cc. ac. sulfurique concentré.

On chauffe doucement sur un bec Bunsen allumé en veilleuse, et on n'élève la température à l'ébullition que vers la fin du dégagement gazeux. On cesse alors de chauffer et on fait traverser l'appareil par un courant d'air modéré; cet air est dépouillé d'ac. carbonique par passage sur de la chaux sodée et de la ponce potassique. — A la suite du réfrigérant, les gaz se dessèchent sur de la ponce sulfurique ; ils passent ensuite sur du ferrocyanure de potassium et du borate de soude desséchés, destinés à retenir le chlore et l'acide chlorhydrique (ces gaz pouvant se produire par l'action de l'acide chromique sur le chlorure de sodium contenu dans les substances décomposées. — Il ne se dégage pas d'ac. sulfureux, car ce gaz, en présence de l'ac. chromique, donne du sulfate de chrome). Enfin les gaz passent dans un tube de Liebig contenant de la potasse à 40° B. et, dans un tube témoin à ponce potassique : le gaz carbonique est retenu. Enfin, l'appareil se termine par un tube à ponce sulfurique qui empêche l'eau de l'aspirateur d'altérer, par son évaporation, le résultat du dosage. ARTHUS.

Sur un nouveau réactif de la cellulose ; L. MANGIN (*C. R., Soc. de biol.*, 1897, p. 419). — Il s'agit d'un réactif micro-chimique

ou histologique : c'est l'acide iodhydrique iodé et fumant à la concentration 60 à 65 B. Si on dépose une ou deux gouttes de ce liquide sur une coupe de tissu cellulosique, elle devient immédiatement noire. — Les coupes plongées d'abord dans l'eau ou l'alcool sont portées sur la lame porte objet, débarrassées par papier buvard de l'excès de liquide, additionnées du réactif acide iodhydrique iodé pendant une 1/2 minute, lavées à l'eau et examinées après addition de chlorure de calcium iodé ou de chlorure de zinc iodé, destinés à empêcher la décoloration possible. ARTHUS.

Végétation avec et sans argon; Th. SCHLŒSING fils (*C. R.*, t. **125**, p. 719 ; 8.11.97). — L'argon n'a été, jusqu'ici, jamais rencontré dans la substance végétale. L'auteur a fait pousser en vase clos de la *Houque laineuse* dans des atmosphères artificielles composées, l'une d'azote, d'oxygène, de gaz carbonique absolument privée d'argon ; l'autre ayant même composition, mais additionnée d'une dose d'argon pur voisine de celle existant dans l'air normal. L'aspect général des plantes a été le même pour les deux lots ; l'influence de l'argon ne s'est pas fait sentir : l'argon a été retrouvé en totalité après expérience dans le deuxième essai. La valeur du rapport $\frac{CO^2}{O}$ est la même pour les deux lots. G. ANDRÉ.

Contribution à l'étude de la nitrification dans les sols; Th. SCHLŒSING fils (*C. R.*, t. **125**, p. 824 ; 22.11.97). — L'auteur montre que ce n'est pas l'air, mais bien l'eau qui manque souvent dans des sols à 25 0/0 d'argile et plus; la nitrification et les autres combustions microbiennes y sont alors fort ralenties; en augmentant très peu la dose de l'eau, la nitrification de l'ammoniaque devient parfaite. En forçant, au contraire, la dose d'argile, même en faible quantité, c'est-à-dire en diminuant très peu l'épaisseur de l'eau, on réduit considérablement le travail des microbes. Entre ces deux sols, les uns nitrifiant bien, les autres mal, on ne voit guère de différence que dans l'épaisseur moyenne des couches d'eau revêtant les éléments. G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 NOVEMBRE 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. LECARME (Jean), 35, rue de Fleurus, présenté par MM. RIBAN et BERTRAND ;

M. RADEX, pharmacien, 18, rue de Ménilmontant, présenté par MM. BÉHAL et CORNETTE.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. JEANCARD (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures à Cannes (Alpes-Maritimes), présenté par MM. FRIEDEL et CHARABOT ;

M. GUINAL (Emilien), licencié ès sciences, pharmacien, chef des travaux à l'Ecole de médecine et de pharmacie d'Alger, présenté par MM. IMBERT et BÉHAL ;

M. BELUGOU (Guillaume), licencié ès sciences, docteur en médecine, pharmacien supérieur à Montpellier, présenté par MM. IMBERT et BÉHAL ;

M. PIERRON (Paul), chef des travaux à l'Ecole de chimie de l'Université de Lyon, 4, rue Sala, présenté par MM. Léo VIGNON et A. SEYEWETZ ;

M. le Dr NADKARNI, directeur de l'« Office of the indian medico-chirurgical Review », 26, Partsasarthy samy street, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. le Dr HALDAR, 79, Aheri tottah street, à Calcutta, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. POLI (Théodore), pharmacien de 1re classe, 15, cours Napoléon, à Ajaccio (Corse), présenté par MM. DUFAU et TASSILLY.

M. CAHEN a déposé un pli cacheté à la date du 7 novembre 1898.

M. P. BOURCET a déposé un pli cacheté à la date du 11 novembre.

M. Paillard, pharmacien, 24, rue de Montessuy, a déposé un pli cacheté à la date du 10 novembre.

Le ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts informe la Société que le Congrès des sociétés savantes se réunira en 1899 à Toulouse. Les membres de la Société qui désirent prendre part à ce Congrès sont priés d'envoyer au secrétariat le texte de leurs communications avant le 15 janvier.

La Société chimique a reçu pour la bibliothèque les ouvrages suivants :

Leçons de chimie physique, par M. Van't Hoff, traduit par M. Corvisy (1er vol. : *Dynamique chimique)*;

Traité élémentaire de mécanique chimique fondé sur la thermodynamique, par M. P. Duhem (3e vol. *Mélanges homogènes et dissolutions)*;

Les terres rares, par M. Truchot;

Divers fascicules des *Proceedings de l'Académie américaine des Arts et des Sciences;*

Précis de thérapeutique, par Nadkarni;

Recueil des Travaux de la Société libre d'agriculture de l'Eure (année 1897);

Annales de brasserie et de distillerie, par M. Fernbach;

Rapport annuel sur les progrès dans l'étude des organismes de fermentation, par le professeur Koch;

Bulletin des anciens élèves de l'École de chimie de Bordeaux;

Bulletin mensuel de la Chambre de commerce française de Montréal (juin, juillet, août, septembre et octobre);

Bulletin de la station d'agriculture expérimentale du Nebraska (juin, juillet, août, septembre et octobre);

Revue du Muséum national de Rio de Janeiro;

Laboratoire central d'hygiène militaire (Madrid);

Rapport préliminaire sur le sol de la Floride (Washington);

Note sur l'application des rayons X à l'examen des matières alimentaires, par M. César Chicoti (Madrid);

Dosage des cendres dans les matières grasses, par Delecœuillerie (Bruxelles);

Bibliographie des sciences et de l'industrie; Dunod (Paris);

Extrait du rapport annuel du département de l'agriculture de Washington;

Note sur la présence du vanadium et du molybdène dans les roches des États-Unis, par Hildebrand (États-Unis);

Dosage colorimétrique de petites quantités de chrome et sur le dosage volumétrique du vanadium, par Hildebrand (Etats-Unis);

Discours d'ouverture de l'Association pour l'avancement des sciences d'Australasie, par Liversidge;

Notice de la station expérimentale agricole de New-York;

Les actualités chimiques; Naud (Paris);

Communications de la Faculté de médecine de Tokio (1898);

Deux rapports annuels de l'Institution pratique de Cossipore (États-Unis).

MM. Delépine et Bodroux font hommage à la Société de leur thèse de doctorat ès sciences physiques.

M. Moissan expose l'ensemble de ses recherches sur la préparation et les propriétés du calcium pur et cristallisé. Après avoir fait l'historique de la question, il indique comme moyen de préparation : 1° l'électrolyse de l'iodure de calcium; 2° la solubilité du calcium dans le sodium, en obtenant ce calcium soit par l'action du sodium sur l'iodure, soit par la réduction de la chaux au moyen du magnésium; 3° réduction de la chaux par le charbon au four électrique. M. Moissan expose ensuite les principales propriétés de ce métal et décrit successivement l'hydrure CaH^2, l'azoture Az^2Ca^3, le calcium-ammonium $Ca(AzH^3)^4$ et l'amidure $(AzH^2)^2Ca$.

MM. Wyrouboff et A. Verneuil disent que les terres rares présentent deux propriétés très caractéristiques : celle de former très facilement des polymères et celle de se combiner entre elles pour donner des oxydes complexes également polymérisables.

Ils exposent aujourd'hui la partie de leur travail touchant le premier point et donnent les procédés de préparation ainsi que les résultats analytiques relatifs aux nitrates, aux sulfates et aux chlorhydrates des oxydes condensés de ces terres.

Ils appellent l'attention sur ce point que des composés analogues ont été décrits depuis longtemps pour les oxydes de fer, d'aluminium, de chrome, d'étain, etc., sans qu'on ait aperçu jusqu'ici l'importance de cette condensation qui s'observe pour un très grand nombre d'oxydes donnant des sels considérés jusqu'ici comme basiques et qui, en réalité, répondent à des composés neutres, ou même acides, de molécules de bases plus ou moins polymérisées.

M. G. Bertrand a étudié l'action de la bactérie du sorbose sur la xylose, l'arabinose, la dextrose et la galactose. La bactérie attaque ces aldoses avec une certaine lenteur et les transforme d'une ma-

nière presque complète en acides monobasiques correspondants : acide xylonique, arabonique, etc.

En poursuivant l'action de la bactérie sur l'acide gluconique, il a obtenu, comme on pouvait s'y attendre, un corps acide, à fonction réductrice, qui est probablement

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & OH & & H \\ & & | & & | & & | \\ CH^2OH\text{-}CO\text{-} & & C & — & C & — & C\text{-}COOH, \\ & & | & & | & & | \\ & & OH & & H & & OH \end{array}$$

et dont le sel de calcium ressemble à l'oxygluconate de Boutroux.

M. L. Bourgeois a obtenu, en décomposant le chlorate de cuivre par l'action ménagée de la chaleur, un chlorate basique hydraté $(ClO^3)^2Cu + 3Cu(OH)^2$, en paillettes vert bleuâtre ; ce sous-sel correspond à l'azotate basique bien connu et est isomorphe avec la variété clinorhombique de celui-ci.

M. Trillat a envoyé deux notes sur la recherche et le dosage de l'alcool méthylique.

M. Thomas développe le commencement de ses recherches sur la série des chlorobromophènes $C^6H^{5-n}Cl^nBr$ qu'il avait déjà signalée. En faisant varier le rapport entre le poids du chlorure ferrique et celui du paradibromophène, on peut obtenir tous les termes de la série. Les rendements sont très bons ; malheureusement on a de grandes difficultés pour séparer les produits résultants. Il est arrivé jusqu'à présent à scinder les produits en plusieurs groupes :

1° *Portions fusibles à basse température* (15-30°). — Elles paraissent renfermer le dérivé $C^6H^3Cl^2Br$ (sans doute le dérivé 1.3.5) ;

2° *Portions fusibles au-dessous de 100°* (80-95°). — Quoique la purification de ces produits soit encore très imparfaite, l'analyse conduit à la formule $C^6H^2BrCl^3$;

3° *Portions fusibles au-dessous de 140°* (115-135°). — Elles consistent principalement en dérivé $C^6H^3Cl^2Br$ (sans doute 1.2.4) ;

4° *Portions fusibles vers 140-150°*. — L'auteur n'a eu que de très faibles proportions de ce produit qui doit correspondre vraisemblablement à la formule C^6HCl^4Br ;

5° *Portions fusibles à 225-228°*. — C'est le dérivé C^6Cl^5Br qui a déjà été signalé par M. Thomas.

La même série de chlorobromures s'obtient en chlorant directement le bromure de phényle.

Tous ces composés se volatilisent très facilement, la plupart à une température bien inférieure à celle de fusion.

La séparation de ces composés se poursuit par cristallisation fractionnée et par sublimation à température variable. Le microscope polarisant permet facilement de suivre la purification en déterminant les angles d'extinction des cristaux.

L'auteur tient à se réserver complètement l'étude de ce chlorobromure et celle du produit susceptible de prendre naissance par chloruration à l'aide du chlorure ferrique des dérivés iodés tels que l'iodure de phényle, le di-iodobenzène, etc.

MM. Flatau et Labbé ont découvert un nouveau procédé de séparation du citronnellal et du citral au moyen de la précipitation exclusive, dans un mélange des combinaisons bisulfitiques des aldéhydes, du citronnellal à l'état de citronnellyl-sulfite de baryum insoluble. Ils ont réussi ainsi à déceler de petites quantités de citronnellal dans les essences naturelles réputées contenir exclusivement du citral.

M. Labbé a repris l'étude complète de l'essence de thym et y a dosé les divers éléments qui s'y rencontrent. Il a constaté l'existence d'un hydrocarbure bouillant à 156-158°, de menthène, d'une grande quantité de cymènes, enfin d'une petite quantité (environ 4 à 5 0/0) de linalol et d'une quantité notable d'un alcool terpénique qui est du bornéol.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 227. — Sur un chlorate basique de cuivre cristallisé; par M. L. BOURGEOIS.

On sait que la décomposition ménagée de l'azotate neutre de cuivre sous l'action de la chaleur engendre très aisément un azotate basique cristallisé que j'ai démontré (1) être identique avec la gerhardtite, minéral trouvé aux Etats-Unis par MM. Brush, Penfield et Wells (2). Ce même azotate basique $4CuO.Az^2O^5 + 3H^2O$ prend naissance, soit avec la forme orthorhombique de la gerhard-

(1) *Comptes rendus*, 1890, t. 110, p. 511.

(2) *Am. J. of sc.* (3), 1885, t, 30, p. 50.

tite, soit à l'état de variété dimorphe clinorhombique, dans des circonstances variées, toutes les fois que l'azotate neutre perd de l'acide azotique, ainsi que l'ont fait voir plusieurs chimistes, notamment MM. G. Rousseau (1), L. Michel (2), Atanasesco (3) et moi-même (4). Dans un autre ordre d'idées, les travaux de M. E. Mallard (5) ont appelé l'attention sur l'isomorphisme existant entre les nitrates et les chlorates, fait très important au point de vue chimique, puisqu'il contribue à montrer que le chlore, dans l'acide chlorique, doit être triatomique ou pentatomique. S'appuyant sur ces rapprochements, on pouvait se demander si le chlorate neutre de cuivre, sel dont la composition chimique et l'ensemble des propriétés cadrent singulièrement avec celles de l'azotate, ne fournirait pas lui aussi un sous-sel cristallisé correspondant à la gerhardtite. L'existence d'un chlorate basique de cuivre a été, dès 1843 signalée par Al. Waechter (6) comme provenant de la décomposition du chlorate de cuivre par l'action d'une chaleur modérée, et du travail d'ensemble de ce chimiste sur les chlorates métalliques, il résulte que, seul parmi ceux-ci, le chlorate de cuivre subit un dédoublement comparable à celui de l'azotate. Waechter décrit le chlorate basique comme étant un corps vert, insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides, mais il ne donne pas d'analyse et ne dit pas s'il offre des indices de cristallisation. La communication que nous avons l'honneur de présenter à la Société a pour objet de décider si le sel vert de Waechter correspond chimiquement et cristallographiquement à la gerhardtite et de faire voir qu'il s'engendre aussi facilement que celle-ci, dans des circonstances à peu près semblables.

Si l'on chauffe, en effet, dans une fiole, au bain de sable, des cristaux de chlorate de cuivre $(ClO^3)^2Cu + 6H^2O$, on les voit fondre vers 65° dans leur eau de cristallisation, en donnant une liqueur bleue de consistance sirupeuse. La décomposition du sel commence, déjà très lente, vers 100°; elle est rapide, sans être cependant tumultueuse, de 110 à 120°. On voit alors la liqueur prendre une nuance bleu foncé un peu verdâtre, puis dégager de fines bulles de gaz (peroxyde de chlore, chlore et oxygène) en

(1) *Comptes rendus*, 1890, t. **111**, p. 38.
(2) *Bull, Soc. min.*, 1890, t. **13**, p. 139.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. **11**, p. 1112.
(4) *Loc. cit.*
(5) *Bull. Soc. min.*, 1894, t. **7**, p. 349-401.
(6) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1843, t. **30**, p. 321; *Journ. de Ph. et de Ch.* (3), 1844, t. **5**, p. 360.

même temps qu'une crépitation continuelle se fait entendre. La plupart de ces phénomènes accompagnant la décomposition du chlorate ont été signalés par Waechter. Bientôt le sel basique se dépose et manifeste à l'œil nu déjà une apparence cristalline. Lorsque la masse est devenue assez boueuse par suite du dépôt des cristaux, on arrête l'opération; après refroidissement, on épuise par l'eau froide qui se charge de chlorate neutre inaltéré, les cristaux sont jetés sur un filtre, lavés et séchés.

Si l'on avait chauffé de même au bain de sable avec précaution, mais un peu plus fort que pour le chlorate, des cristaux d'azotate de cuivre, on aurait eu, comme on sait, de la gerhardtite. La formation de celle-ci s'explique aisément : on remarquera que l'azotate de cuivre se dédouble nettement en gerhardtite et acide azotique $AzO^3H + {}^3/_2H^2O$; les vapeurs de celui-ci se condensent sur les parois froides du vase, retombent sur les petites lamelles qui viennent de se former, les disselvent en partie, et cette réaction réversible, se poursuivant sans cesse, permet aux cristaux de grossir. Il est moins aisé de se rendre compte de la production des cristaux de sous-chlorate de cuivre, car l'acide chlorique n'est pas volatil sans décomposition, et le sel prend naissance au cours d'une réaction qui, non seulement n'est plus réversible, mais paraît être légèrement explosive. D'autre part, nous avons constaté que le sous-chlorate de cuivre se dissout à chaud dans une liqueur très concentrée de chlorate neutre et que cette solubilité s'accroît avec la température et la concentration. Ainsi se trouvent réalisées, lors des mouvements continuels qui accompagnent la décomposition du chlorate, les conditions permettant à la cristallisation du sel basique de s'opérer. Lorsqu'on reprend la masse par l'eau après refroidissement, on recueille toujours, en outre des cristaux déjà formés, un très léger trouble vert bleuâtre dû à un dépôt de chlorate basique tout à fait microcristallin. La pression, elle aussi, fait varier la vitesse de décomposition du chlorate de cuivre; si l'on opère dans le vide, la réaction devient tumultueuse et ne fournit que du produit amorphe (de même pour l'azotate); en tube scellé, elle paraît retardée, mais engendre néanmoins du chlore et de l'oxygène; les dimensions des cristaux ne s'accroissent pas comme je pouvais l'espérer.

Le même sel prend aussi naissance lorsqu'on chauffe en tube scellé vers 130° une solution de chlorate de cuivre avec des fragments de marbre ou encore avec de l'urée; mais les cristaux obtenus sont moins volumineux que ceux fournis par le premier procédé.

Le chlorate basique de cuivre constitue de petites tables d'un très beau vert, atteignant le plus souvent quelques dixièmes de millimètre, parfois 1 à 2 millimètres; leur densité est de 3,55. Elles ressemblent à première vue à la gerhardtite, seulement les lames de celles-ci sont plus déchiquetées. Nous traiterons plus loin de leurs propriétés cristallographiques et optiques. La substance est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans les acides même les plus faibles et très étendus; on peut reconnaitre les réactions classiques des chlorates et s'assurer qu'il n'y a pas de chlore à l'état de chlorure. Par calcination, elle noircit, dégage de l'eau, du chlore et de l'oxygène et laisse un résidu d'oxyde cuivrique, qui, contrairement à l'opinion de Waechter, n'est pas pur, mais retient encore du chlore à l'état d'oxychlorure cuivrique ou de chlorure cuivreux.

L'analyse a été faite en dissolvant le sel à froid dans l'eau additionnée de la quantité juste suffisante d'acide azotique; la liqueur étendue est alors saturée par une solution de carbonate de sodium qu'on cesse de verser aussitôt que tout le cuivre est précipité. On fait bouillir la liqueur pendant quelque temps, de manière à convertir le carbonate basique de cuivre en oxyde noir qu'on recueille sur un filtre et qu'on pèse. D'autre part, la liqueur filtrée est évaporée à sec, ce qui fournit un résidu de chlorate de sodium avec un peu d'azotate et de carbonate. On le calcine progressivement en allant jusqu'au rouge naissant; tout le chlorate est alors converti en chlorure. On reprend par l'eau, on acidule par l'acide azotique et l'on dose le chlore par l'azotate d'argent. On arrive ainsi pour 100 p. de matière, aux résultats suivants, qui conduisent à une formule

$$4CuO.Cl^2O^5 + 3H^2O \quad \text{ou} \quad (ClO^3)^2Cu + 3Cu(OH)^2,$$

correspondant à celle de la gerhardtite

	I.	I'.	Calculé.
Oxyde cuivrique..................	60.2	60.0	60.8
Anhydride chlorique (fictif).........	»	28.4	28.8

Il y a lieu de rechercher maintenant si l'analogie chimique constatée entre notre produit et la gerhardtite se poursuit cristallographiquement. Un examen superficiel conduirait à répondre oui; les cristaux de chlorate basique forment, en effet, des tables à contour hexagonal non régulier, qui pourraient résulter d'un prisme orthorhombique avec la base *p* prédominante et des facettes des

zones ph^1 et pm. La biréfringence est forte, l'extinction en lumière polarisée parallèle se fait suivant les grands côtés h^1, et l'angle mm, mesuré au microscope comme angle plan, est voisin de 94°30' : or la valeur de l'angle mm de la gerhardtite est 94°50'; il y aurait donc isomorphisme avec celle-ci. Une étude plus attentive, particulièrement celle des propriétés en lumière polarisée convergente, va nous conduire à de tout autres conclusions. Le sens de l'allongement est positif et le plan des axes optiques est parallèle à la direction d'allongement des lames (que nous appellions ph^1). La face d'aplatissement p est peu éloignée d'être normale à la bissectrice obtuse n_p et fait un petit angle avec l'axe moyen d'élasticité optique n_m ; la bissectrice aiguë n_g est couchée dans le plan de la lame parallèlement à son allongement. On peut expliquer ces faits en rapprochant notre chlorate basique non plus de la gerhardtite, mais de l'azotate dimorphe de celle-ci, obtenu artificiellement par MM. Penfield et Wells ainsi que par M. G. Rousseau.

On a, en effet, dans ce dernier produit, qui est clinorhombique, pour l'angle des traces de mm mesuré sur la base p, la valeur 94°50', fortuitement égale à celle de l'angle dièdre mm dans l'espèce dimorphe et très voisine de celle de l'angle plan trouvé sur ces cristaux. D'autre part, ils portent des facettes dont les angles avec la grande face p ont pu, sur les plus gros échantillons, être mesurés au goniomètre, quoique les images soient assez défectueuses; ces angles sont de 114°22' et 107°5'. Or, dans l'espèce dimorphe de la gerhardtite, on calcule, d'après les données de MM. Penfield et Wells, que, si les facettes $o^{1/2}$ et $b^{1/4}$ existaient, ou aurait $po^{1/2} = 115°50'$ et $pb^{1/4} = 106°3'$. Ces considérations conduisent à admettre que nos cristaux correspondent à la variété clinorhombique dimorphe de la gerhardtite et non à celle-ci, et qu'ils posséderaient les faces p, $o^{1/2}$ et $b^{1/4}$.

Le bromate neutre de cuivre (préparé par double décomposition entre le bromate de baryum et le sulfate de cuivre), chauffé graduellement sous la pression ordinaire, comme on avait fait pour le chlorate, se décompose plus brusquement que celui-ci, en dégageant de l'oxygène et des vapeurs de brome; le phénomène marche comme pour le chlorate ou l'azotate lorsqu'on les chauffe dans le vide. On obtient un bromate basique en poudre bleu verdâtre très fine, dans laquelle la cristallinité ne peut être reconnue qu'avec de forts grossissements.

(Laboratoires de M. Arnaud au Muséum, et de M. Fouqué au Collège de France.)

N° 228. — Sur un tungstate tungsto-lithique; par M. L. A. HALLOPEAU.

Dans un précédent mémoire (1), j'ai montré que l'hydrogène réduit au rouge les paratungstates alcalins. Avec les paratungstates de sodium et de potassium, on obtient des combinaisons tungsto-sodique et tungsto-potassique, ou *bronzes de tungstène* suivant une ancienne dénomination; le paratungstate de lithium est réduit plus complètement, et du bioxyde de tungstène se forme en abondance.

Pour obtenir un bronze de tungstène avec le paratungstate de lithium, il faut faire réagir sur ce sel un agent réducteur autre que l'hydrogène. Scheibler avait signalé la production de tables quadrangulaires bleues par l'action de l'étain sur le tungstate de lithium fondu. Longtemps après, von Knorre en reprit l'étude; il dit que ce composé bleu renferme *peut-être* $Li^2Tu^5O^{15}$. Ces faits présentant peu de netteté, j'ai pensé qu'il y avait lieu de répéter cette expérience, en faisant une analyse précise du produit de la réaction.

Du paratungstate de lithium a été chauffé pendant une heure avec un petit morceau d'étain; l'opération a été faite dans un creuset en porcelaine, placé lui-même dans un four à moufle et porté au rouge vif. La masse fondue doit être traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 0/0; après un dernier lavage à l'eau chaude, il reste une poudre de couleur bleu très foncé, composée de prismes microscopiques. La coloration bleue est très intense lorsque le produit est nouvellement préparé, mais elle devient à la longue légèrement grisâtre.

L'analyse que j'ai faite de cette substance a confirmé la formule $Li^2Tu^5O^{15}$, que l'on peut écrire :

$$Li^2O,TuO^3 + TuO^2,3TuO^3.$$

	Trouvé.	Calculé.
Li^2O	2.55	2.56
5Tu	78.19	78.36
14O	»	19.08
		100.00

Par sa constitution ce corps se rapproche du bronze de tungstène

$$Na^2O,TuO^3 + TuO^2,3TuO^3,$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 19, p. 746.

qui est prismatique également, et qui a été obtenu par Philipp en fondant avec de l'étain un tungstate acide de sodium.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 229. — Action des sulfates métalliques sur le paratungstate de potassium; par M. L. A. HALLOPEAU.

Dans un travail sur les tungstates acides, von Knorre décrit plusieurs paratungstates doubles, obtenus en faisant réagir par voie humide quelques sulfates métalliques sur le paratungstate de sodium. J'ai constaté que les sulfates métalliques peuvent aussi réagir sur le paratungstate de potassium d'une façon analogue; mais l'étude des produits de la réaction est beaucoup plus difficile que dans le cas du sel de sodium, à cause de la moindre solubilité du paratungstate de potassium. Il m'a été possible néanmoins d'obtenir nettement par cette méthode les paratungstates doubles suivants :

Paratungstate de potassium et de magnésium. — Cette combinaison se prépare en mélangeant deux dissolutions renfermant des poids moléculaires égaux de paratungstate de potassium et de sulfate de magnésium. Par concentration le sel double se dépose. Il est presque complètement insoluble dans l'eau froide; mais on peut le redissoudre dans l'eau chaude, ce qui permet de le purifier par une nouvelle cristallisation. Le produit ainsi obtenu répond à la formule :

$$12TuO^3,5(^2/_3K^2O + ^1/_3MgO) + 24H^2O.$$

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
$12TuO^3$	77.28	76.86	77.42
$^{10}/_3K^2O$	9.04	8.92	8.71
$^5/_3MgO$	2.09	2.41	1.86
$24H^2O$	11.60	11.89	12.01
	100.01	100.08	100.00

Ce sont des cristaux qui, au microscope, ont l'aspect de prismes affectant parfois la forme de tables hexagonales; ils agissent énergiquement sur la lumière polarisée, et présentent des extinctions parallèles à la direction des axes. Ils perdent 17 molécules d'eau à 100°, soit 8,40 0/0 (théorie 8,50).

Paratungstate de potassium et de manganèse. — En mélangeant deux dissolutions renfermant des poids moléculaires égaux de paratungstate de potassium et de sulfate de manganèse, on obtient instantanément la formation d'un précipité blanc jaunâtre, en cris-

taux microscopiques complètement insolubles dans l'eau. Après un lavage prolongé à l'eau chaude, ce sel répond à la formule :

$$12TuO^3,3K^2O,2MnO + 16H^2O.$$

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé.
$12TuO^3$	79.58	79.72	80.09	79.63
$3K^2O$	7.79	»	»	8.07
$2MnO$	4.74	4.40	»	4.06
$16H^2O$	8.05	8.10	»	8.24
	100.16			100.00

Ce sont des prismes rhomboïdaux incolores, présentant des modifications sur les arêtes, très réfringents, et agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Ils perdent 10 molécules d'eau à 100°, soit 5,21 0/0 (théorie 5,15).

Il se forme également une combinaison légèrement soluble dans l'eau lorsqu'on verse une dissolution de sulfate de zinc dans une dissolution de paratungstate de potassium; mais les cristaux de ce sel double sont toujours souillés par du paratungstate de potassium, qui cristallise en même temps.

Par l'action du sulfate de cadmium sur le paratungstate de potassium, c'est un précipité amorphe et insoluble qui prend naissance. Il en est de même avec la plupart des autres sulfates métalliques; mais ces sels doubles insolubles sont souvent mélangés d'acide tungstique, surtout lorsque la solution du sulfate est acide.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 230. — Chaleurs de neutralisation des éthers phosphoriques acides; par M. J. CAVALIER.

On sait, depuis les recherches classiques de MM. Berthelot et Louguinine (1), que, si l'on ajoute à une molécule d'acide phosphorique dissous, successivement trois molécules d'alcali, les chaleurs de saturation sont différentes et vont en diminuant. Ce fait est en relation avec l'action particulière des réactifs colorés, méthylorange et phtaléine, sur l'acide phosphorique (A. Joly).

M. Berthelot exprime ces résultats calorimétriques en disant que l'acide phosphorique est un acide à fonction mixte, possédant une fonction d'acide fort, une d'acide faible, et une troisième

(1) BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 32.

analogue à la fonction phénolique. Mais cette formule ne préjuge en rien la question de savoir si les trois hydrogènes acides de l'acide phosphorique sont primitivement différents, si dans la formule de constitution de PO^4H^3 il faut placer les trois oxhydriles d'une façon non symétrique autour de l'atome de phosphore.

En fait, rien jusqu'ici ne permet d'admettre cette dissymétrie. Je rappellerai, en particulier, les travaux de Lossen et Kohler sur la recherche d'isomères dans la série des éthers phosphoriques neutres (1). Ces auteurs ont introduit dans la molécule de PO^4H^3, d'abord deux groupes méthyle, puis un groupe éthyle, ce qui conduit à :

$$PO^4\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ C^2H^5 \end{cases}.$$

D'autre part, en introduisant d'abord un groupe éthyle, puis deux groupes méthyle, on obtient :

$$PO^4\begin{cases} C^2H^5 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}.$$

Les deux corps sont absolument identiques, tant par leurs constantes physiques que par la façon dont ils se saponifient.

Les composés de formule $PO^4R_1R_2R_3$ n'ont pas d'isomères, donc les trois hydrogènes ne sont pas distincts.

Mais si l'on remplace l'un d'eux par un métal, la fonction des oxhydriles voisins se trouve influencée, leur acidité diminue.

J'ai recherché ce que produisait le remplacement d'un atome d'hydrogène, non plus par un métal, mais par un reste alcoolique. Pour cela, j'ai étudié calorimétriquement les éthers phosphoriques acides en opérant sur les éthers des alcools éthylique, méthylique et allylique.

La préparation à l'état de pureté des dissolutions d'acides PO^4RH^2 et PO^4R^2H ($R = CH^3$, C^2H^5 ou C^3H^5) a été indiquée précédemment (2).

Pour la mesure des chaleurs de saturation, j'ai employé les concentrations habituelles indiquées par M. Berthelot.

Ethers monoalcooliques. — Les trois acides étudiés PO^4RH^2 se comportent comme l'acide phosphorique vis-à-vis des réactifs colorés : ils sont monoacides au méthylorange et diacides à la phtaléine.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 134, p. 347.

(2) *Comptes rendus*, t. 118, p. 1275 (1894); *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 13, p. 885 (1895).

J'ai rassemblé dans le tableau suivant la valeur des chaleurs de neutralisation de ces acides à l'état dissous, et j'y ai joint, pour comparaison, les nombres que donne l'acide phosphorique.

Chaleurs de neutralisation.

ACIDES ($1^{mol} = 4^{lit}$).		PO^4H^3.	$PO^4(CH^3)H^2$.	$PO^4(C^2H^5)H^2$.	$PO^4(C^6H^5)H^2$.
		Cal	Cal	Cal	Cal
NaOH ($1^{mol} = 2^{lit}$)	1re mol....	14,7	15,49	15,59	15,56
	2e —	11,6	14,11	13,80	14,00
	3e —	7,3	0,42	0,86	0,24
	4e —	1,6	»	»	»
KOH ($1^{mol} = 2^{lit}$)	1re mol....	»	15,85	15,73	»
	2e —	»	14,05	13,61	»
	3e —	»	0,42	0,85	»
AzH^3 ($1^{mol} = 2^{lit}$)	1re mol....	13,5	14,36	14,44	14,24
	2e —	12,8	12,36	12,03	12,57
	3e —	6,8	0,24	0,53	0,46
$^1/_2 Ba(OH)^2$ ($^1/_2{}^{mol} = 6^{lit}$)	1re mol....	15,0	15,80	16,30	15,90
	2e —	10,3	14,10	13,88	14,00
	3e —	5.0	0,33	0,18	0,24
	4e —	0,0	»	»	»

L'examen de ce tableau montre d'abord que les nombres donnés par les trois éthers acides étudiés dans les mêmes circonstances sont extrêmement voisins.

Récemment, MM. Imbert et Belugou (1) ont mesuré la chaleur de neutralisation par la potasse et la soude de l'acide glycérophosphorique; et M. Belugou (2) a fait le même travail sur l'acide phénylphosphorique. Ils ont obtenu les résultats suivants :

Chaleurs de neutralisation.

ACIDES ($1^{mol} = 6^{lit}$).		$PO^4[C^3H^5(OH)^2]H^2$.	$PO^4(C^6H^5)H^2$.
		Cal	Cal
NaOH ($1^{mol} = 2^{lit}$)....	1re mol.............	14,9	14,6
	2e —	13,7	13,8
	3e —	0,1	0,7
KOH ($1^{mol} = 2^{lit}$).....	1re mol..............	15.4	»
	2e —	13.9	»
	3e —	0.4	»

(1) *Comptes rendus*, t. 125, p. 1040.
(2) *Comptes rendus*, t. 126, p. 1575.

La coïncidence de ces résultats avec les précédents montre que, quelle que soit la nature du radical substitué dans l'acide phosphorique, les acides PO^4RH^2 ont mêmes chaleurs de neutralisation.

Ces nombres sont nettement supérieurs aux nombres correspondants donnés par l'acide phosphorique. Donc, lorsqu'on passe de l'acide phosphorique au monoéther, c'est l'acidité la plus faible qui disparaît, et les deux acidités sont encore de valeur inégale, comme l'indiquent l'étude calorimétrique et l'action des réactifs colorés.

Ethers dialcooliques. — Les acides PO^4R^2H sont acides au méthylorange et à la phtaléine et neutralisés en même temps à ces deux réactifs par l'addition d'une molécule alcaline. Ils se comportent donc comme des acides forts, ce que l'étude calorimétrique confirme.

Chaleurs de neutralisation.

	$PO^4(CH^3)^2H$ ($1^{mol} = 2^{lit}$).	$PO^4(C^2H^5)^2H$ ($1^{mol} = 2^{lit}$).	$PO^4(C^3H^5)^2H$ ($1^{mol} = 4^{lit}$).
	Cal	Cal	Cal
NaOH	15,58	16,35	15,12
KOH	»	16,57	»
½ $Ba(OH)^2$	15,91	16,76	15,58

Ces nombres sont comparables à ceux donnés par l'addition de la première molécule alcaline au monoéther. Donc, lorsque l'on passe du monoéther au diéther, c'est encore l'acidité la plus faible qui disparaît.

Nous arrivons donc à la conclusion générale suivante : Si, dans l'acide phosphorique ou dans son premier éther, on remplace un hydrogène par un radical alcoolique quelconque, les fonctions acides qui persistent ne sont pas diminuées. Elles le sont, au contraire, si l'on remplace l'hydrogène par un métal.

N° 231. — Document sur la connaissance de l'essence de lemon-grass, par M. Wilh. STIEHL.

La question de la composition de l'essence de lemon-grass a dernièrement éveillé l'intérêt d'une manière tout à fait extraordinaire à cause des rapports des aldéhydes aliphatiques $C^{10}H^{16}O$ qu'elle contient ou des produits de leur condensation avec de l'acétone et les cétones $C^{13}H^{20}O$ sentant la violette.

(1) *Am. chem. Journ.*, t. 12, p. 553.

On sait que l'essence de lemon-grass ou essence de verveine des Indes provient d'une espèce de graminée nommée *Andropogon citratus*, dont il est obtenu par distillation. Les lieux de production sont les Indes orientales, Ceylan, Singapore et Java, d'où elle est vendue, en emballage original, directement aux importateurs européens.

La composition de l'essence de lemon-grass a déjà occupé nombre de savants, surtout Ph. Barbier et L. Bouveault qui nous ont fourni des renseignements précieux. Schimmel et Cie à Leipzig, sont les premiers qui ont séparé et mis dans le commerce un aldéhyde inactif $C^{10}H^{16}O$, mais ils n'ont pas publié la méthode d'après laquelle ils l'ont isolé, ni s'ils ont examiné le dit aldéhyde. F. D. Dodge (1) est le premier qui décrit une méthode pour l'isolemennt de l'essence de lemon-grass d'un aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ bien caractérisé. Il agite de l'essence de lemon-grass et de la solution chaude de bisulfite de soude, et obtient alors en peu de temps une combinaison solide. Après quelques heures, cette combinaison s'était liquéfiée, formant deux couches, soit un liquide aqueux avec une couche huileuse au-dessus. Dodge n'a pas examiné de plus près l'huile, mais il s'est borné à l'examen du liquide aqueux. Il y a ajouté de la lessive de soude caustique et a obtenu alors un corps correspondant à la formule $C^{10}H^{16}O$ qu'il a nommé *aldéhyde citriodorique*. D'autre part, par dessiccation de la solution aqueuse aldéhyde-bisulfitique, il a obtenu de beaux cristaux de quelques centimètres de largeur, correspondant à la formule

$$C^{10}H^{16}O.2NaHSO^3 + 4Na^2SO^3 + 50H^2O,$$

et qui, avec NaOH, régénéraient l'aldéhyde citriodorique.

Dodge a fait la déduction très juste que la combinaison du bisulfite de l'aldéhyde citriodorique a une conduite tout à fait différente des autres combinaisons aldéhyde-bisulfitiques. En résumé, Dodge constate que l'essence de lemon-grass contient un aldéhyde aliphatique de la formule $C^{10}H^{16}O$ avec deux liaisons éthyléniques, qui peut facilement être transformé en cymène.

Il est remarquable que Fr. Heusler (1) a observé une conduite tout à fait analogue du bisulfite d'aldéhyde cinnamique et qu'il a isolé de la solution aqueuse le corps

$$(C^6H^5)C^2H^3.(SO^3Na)CH(OH)(SO^3Na),$$

et également on ne peut régénérer l'aldéhyde cinnamique de cette

(1) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 1805.

combinaison ou de la solution aqueuse qu'à l'aide d'alcalis caustiques. Il paraît donc que cette conduite est propre au groupe X-CH:CH:CHO et que la formation de la combinaison bisulfitique se fait comme suit :

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & H \\ & | & & | & | \\ X- & C & \text{———} & C\text{—} & C\text{-OH} \\ & | & & | & | \\ & SO^3Na & & H & SO^3Na \end{array} ,$$

ou peut-être

$$\begin{array}{ccccc} & H & H & & H \\ & | & | & & | \\ X- & C\text{—} & C & \text{———} & C\text{-OH} \\ & | & | & & | \\ & H & SO^3Na & & SO^3Na \end{array} .$$

L'analogie de l'aldéhyde cinnamique $(C^6H^5)CH:CH.CHO$ donnerait donc pour l'aldéhyde citriodorique de Dodge $(C^7H^{13})CH:CH.CHO$.

Alors F. W. Semmler (1) s'est mis à examiner le citral de Schimmel et C[ie] et l'a reconnu comme identique au géranial qu'il a obtenu par l'oxydation du géraniol, et c'est depuis ce temps que les dénominations géranial et citral sont en usage pour le même corps.

R. Hefelmann (2) a alors fait une détermination quantitative du géranial contenu dans de l'essence de lemon-grass privée de terpène. Il a obtenu, à l'aide de bisulfite, 13 0/0 d'aldéhyde identique avec le géranial.

F. Tiemann et W. Semmler (3), à l'occasion de leurs travaux sur l'irone et l'ionone, se sont également occupés du géranial et du citral, et ils disent qu'on peut isoler le citral de l'essence de lemon-grass à l'aide de la combinaison facilement cristallisable avec le bisulfite de soude, et que le bisulfite du géranial se liquéfie également dans le liquide de formation, à température pas trop basse, mais qu'alors le géranial ne peut pas en être régénéré, ni par des carbonates alcalins, ni par des alcalis libres, parce qu'il y a eu de la formation du sel de soude d'un vrai acide sulfonique.

La conduite du géranial est donc fort différente de celle de l'aldéhyde citriodorique que Dodge (4) a décrite, et ressemble plutôt à celle des bisulfites d'aldéhyde typique. Il s'ensuit que le groupe

(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 201-211.
(2) *Chem. Centralblatt*, 1894, t. 65, I, p. 45.
(3) *D. ch. G.*, t. 26, p. 2708-2729.
(4) *Am. chem. Journ.*, t. 12, p. 553-564.

final du géranial ne peut pas être X-CH=CH-CHO, mais X-CH^2-CH^2-CHO.

Alors nous avons déjà dans l'essence de lemon-grass deux aldéhydes différents de la même formule $C^{10}H^{16}O$, soit : l'aldéhyde citriodorique de Dodge (C^7H^{13}).CH:CH.CHO et le géranial-citral de Semmler (C^7H^{11}).CH^2.CH^2.CHO.

La formule donnée pour le géranial par Tiemann et Semmler ne peut donc pas être exacte, car alors, la conduite différente de l'aldéhyde citriodorique et du citral avec le bisulfite, serait inexplicable.

O. Doebner (1) a alors appliqué la synthèse par lui découverte, des combinaisons β-naphtocinchoniques d'aldéhyde, acide propanonoïque (acide pyruvique) et β-naphtylamine, sur les aldéhydes terpéniques. Il décrit : l'acide α-citronellal-β-naphtocinchoninique, point de fusion 225°, et l'acide α-citral-naphtocinchoninique, point de fusion 197°.

Doebner a cherché d'utiliser cette synthèse pour la détermination quantitative des aldéhydes dans les huiles essentielles naturelles, mais il n'a pu réussir, parce que la réaction ne donne pas le rendement théorique et, en outre, parce qu'un excès d'acide propanonoïque et de β-naphtylamine donne lieu à la formation d'acide α-méthyl-β-naphtocinchonique qui se combine aux acides β-naphtocinchoniques correspondants. Doebner a par exemple appliqué cette réaction directement à l'essence de citron et a trouvé pour cette essence, une contenance de 8 0/0 d'aldéhydes, dont il dit qu'ils consistent en 25 0/0 de citral et 7 0/0 de critonellal.

Plus tard, Ph. Barbier et L. Bouveault ont démontré que l'essence de citron ne contient point du citronellal $C^{10}H^{16}O$, mais du dextro-licarhodal $C^{10}H^{16}O$. L'indication de O. Doebner est donc erronée.

Entre temps, Barbier et Bouveault (2) ont continué leurs investigations soigneuses sur les composants de l'essence de lemon-grass.

Ils constatent d'abord que F. D. Dodge (3) a isolé de l'essence de lemon-grass un aldéhyde de la formule $C^{10}H^{16}O$ qu'il a appelé aldéhyde citriodorique. Pour arriver au même résultat, ils ont soumis une quantité suffisante d'essence de lemon-grass à une

(1) *D. ch. G.*, t. **27**, p. 2020-2030.

(2) *Comptes Rendus*, t. **118**, p. 953-986, 1050-1052; t. **121**, p. 1159-1162; t. **122**, p. 84-86, 393-395, 1422-1423.

(3) *Am. chem. Journ.*, t. **12**, p. 553.

distillation très soigneuse (cinq fois répétée) dans le vide et ils ont obtenu ainsi trois fractions principales, c'est-à-dire :

I. 65-75° sous 12 mm. de pression, 170-175° à la pression ordinaire.
II. 110-115° sous 12 mm. de pression (aldéhyde citriodorique).
III. Au-dessus de 115° sous 12 mm. de pression (résidu non examiné).

Dans la fraction I, ils ont trouvé, en outre d'un terpène (probablement le limonène), principalement de la méthylhepténone $C^8H^{14}O$; ils donnent à ce dernier produit la formule

$$CH^3\text{-}C(CH^3){=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3,$$

qu'ils ont trouvée à l'aide des produits d'oxydation.

La fraction II devait donc contenir l'aldéhyde citriodorique.

Entre temps, Tiemann et Semmler avaient publié leurs travaux sur le géranial et le citral de l'essence de lemon-grass, et comme ils imposaient facilement la supposition que le géranial et l'aldéhyde citriodorique soient identiques, Barbier et Bouveault (1) ont de nouveau examiné la formule du géranial établie par Tiemann, à l'aide des produits de décomposition. Ils ont alors trouvé que cette formule ne pouvait être adoptée pour leur aldéhyde citriodorique et ils lui ont donc donné la formule résultant des produits d'oxydation.

En poursuivant leurs recherches sur les aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ dérivés des divers alcools $C^{10}H^{16}O$, ils ont alors été conduits à comparer les derniers avec de l'aldéhyde naturel contenu dans l'essence de lemon-grass, à l'aide des semicarbazones de ces aldéhydes (2). Ils ont de nouveau soumis la portion principale, c'est-à-dire la fraction II mentionnée plus haut, à une distillation soigneuse dans le vide avec un appareil à colonne. Ils ont alors obtenu deux fractions, c'est-à-dire :

I. 107-110° sous 10 mm. de pression.
II. 110-112° sous 10 mm. de pression.

A la cristallisation des semicarbazones de ces deux fractions, ils ont obtenu des deux fractions trois semicarbazones, aussi différentes par leur conduite, que par leurs points de fusion, qui étaient de 171°, 160° et 135° respectivement. D'une manière aussi concluante qu'élégante, ils démontrent ensuite que la formation de ces trois semicarbazones n'est pas due à une isomérie stéréochimique de l'azote, parce que toutes peuvent être transformées dans une semicarbazone fondant à 135°.

(1) *Comptes Rendus*, t. **118**, p. 983-986, 1050-1052.
(2) *Comptes Rendus*, t. **121**, p. 1159-1162.

Ils disent en outre : « Il n'existe pas dans l'essence de lemon-grass d'aldéhyde répondant à la formule $C^{10}H^{18}O$, car il ne forme pas de semicarbazone autre que celles que nous venons de décrire. »

Ils ont établi les formules de deux des trois aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ et ils appellent l'un l'aldéhyde instable, l'autre l'aldéhyde stable. Aussi ils démontrent la facilté avec laquelle les aldéhydes sont transformés en cymène.

Dans une communication supplémentaire (1) « sur les aldéhydes dérivés des alcools $C^{10}H^{18}O$ isomériques », ils démontrent que la semicarbazone fondant à 171° est du licarhodal, et que le licarhodal sous l'influence d'acide sulfurique est transformé en lémonal, comme ils appellent l'aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ qui fournit une semicarbazone fondant à 135°.

Ils expliquent la transformation du licarhodal en lémonal comme analogue à la transformation de l'eugénol en iso-eugénol, du safrol en iso-safrol, de l'estragol en anéthol, comme suit :

$$\underset{CH^3}{CH^2=C}\text{——}\underset{CHO}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH=\underset{CH^3}{C}\text{-}CH^3 \longrightarrow \underset{CH^3}{CH^3\text{-}C}=\underset{CHO}{C}\text{-}CH^2\text{-}CH=\underset{CH^3}{C}\text{-}CH^3$$

et ils disent : « La transformation du licarhodal en lémonal n'est pas réversible, et le licarhodal, qui se rencontre dans les produits d'oxydation du lémonol naturel (géraniol) de l'essence d'Andropogon schœnanthus provient du licarhodol gauche contenu dans cette essence. »

Ils ont étendu leurs recherches sur le citral de l'essence de citron et ils ont trouvé qu'il s'y rencontre également trois aldéhydes $C^{10}H^{16}O$, dont les semicarbazones fondent à 171°, 160° et 135° respectivement. Ils poursuivent en disant : « Le citral de l'essence de citron ne contient donc pas de citronellal et la combinaison naphtocinchonique décrite par M. Doebner comme dérivant du citronellal, est sans doute celle qui correspond au licarhodal. »

On voit donc que, d'après MM. Barbier et Bouveault, on ne rencontre pas de citronellal $C^{10}H^{18}O$, ni dans l'essence de lemon-grass, ni dans l'essence de citron. Il y a, au contraire, outre les aldéhydes inactifs $C^{10}H^{16}O$, c'est-à-dire le géranial (citral) et l'aldéhyde citriodorique, un troisième aldéhyde actif $C^{10}H^{16}O$, soit le licarhodal lévogyre. Ils disent qu'il est difficile de vérifier et d'isoler ces aldéhydes vu que, sous l'influence d'agents acides, ils donnent la forme la plus stable, inactive.

(1) *Comptes Rendus*, t. **122**, p. 84-85.

Dans une note subséquente (1), ces deux savants confirment de nouveau l'existence de trois aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ dans l'essence de lemon-grass et ils établissent pour l'un d'eux, le lémonal, la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C{=}CH\text{-}CHO \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\qquad\;\; CH^3 \end{array}$$

Je ne puis que faire mention des recherches qu'ils ont faites simultanément sur les alcools $C^{10}H^{18}O$, sans entrer dans des détails.

Tout dernièrement M. Ferdinand Tiemann (2) a donné de nouveau un résumé détaillé de ses recherches sur la constitution et les réactions du géranial (citral) sans produire de nouveaux faits essentiels. Il fait mention du travail de M. A. Verley qui a scindé le citral, à l'aide de potasse, en acétaldéhyde et méthylhepténone, et il recommande pour vérifier et pour caractériser le citral, la combinaison naphtocinchonique de Dœbner, fusible à 197°.

Par contre, je ne puis partager l'opinion de MM. Tiemann et Krüger, que l'essence de lemon-grass ne contient que du géranial dont la semicarbazone peut être scindée en des isomères fusibles entre 130 et 171°. Les recherches que je vais décrire confirment, au contraire, entièrement les données de Barbier et Bouveault, car du citral absolument pur et inactif (géranial) ne donne jamais de semicarbazone fusible à 171°. Ce fait est confirmé aussi par MM. O. Wallach et W. Naschold (3).

Mais quoique MM. Barbier et Bouveault aient démontré bien clairement la présence de trois aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ dans l'essence de lemon-grass et l'absence de citronellal tant dans l'essence de lemon-grass que dans l'essence de citron, Tiemann dit dans sa publication :

« Jusqu'ici le citral est le seul aldéhyde terpénique aliphatique de la formule $C^{10}H^{16}O$ dont la présence soit démontrée dans des huiles essentielles, seulement il est accompagné parfois de son dihydro-dérivé comme produit du changement de substance végétal. Dœbner a le premier appelé l'attention et indiqué une méthode avec laquelle on peut facilement démontrer le citronellal à côté du citral. »

Dans cette publication, Tiemann dit aussi que la condensation du géranial avec l'acétone (réaction de Claisen), est un excellent

(1) *Comptes Rendus*, t. 122, p. 842-844.
(2) *D. ch. G.*, t. 31, p. 820, (u. f.).
(3) *D. ch. G.*, t. 28, p. 1957.

moyen pour démontrer et caractériser avec précision absolue la présence de l'adéhyde $C^{10}H^{16}O$ par la formation de pseudo-ionone, à condition qu'on évite des réactions secondaires. Il donne une forme très définie d'exécution pour cette méthode générale, avec laquelle on peut facilement démontrer le géranial dans l'essence de lemon-grass. Indépendamment de Tiemann j'ai trouvé une méthode excellente pour démontrer la présence des aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ dans les huiles essentielles, et je peux maintenant confirmer qu'on obtient toujours la pseudo-ionone avec toutes ses qualités s'il y a dans la matière première du géranial ou du citral. C'est pourquoi je me servis de cette méthode dont je donne une description plus loin, pour base de mes recherches sur l'essence de lemon-grass. J'ai trouvé, en outre, que la méthode précédemment publiée par Tiemann et laquelle est décrite dans le brevet n° 229688 ne peut pas être utilisée, parce qu'il est impossible d'éviter les réactions secondaires et je vais décrire plus loin la condensation comme je l'ai opérée également avec l' alcoolate de soude.

Comme la condensation de la totalité des aldéhydes de l'essence de lemon-grass naturelle avec l'acétone me donnait un mélange de produits de condensation, dans lequel, je pouvais bien démontrer la pseudo-ionone de Tiemann, mais que je n'ai pas pu isoler, j'ai commencé par isoler chaque aldéhyde en me conformant aux communications de MM. Dodge, Barbier et Bouveault, Tiemann et Semmler à ce sujet.

I. — *Recherches sur l'essence de lemon-grass.*

D'assez fortes quantités d'essence de lemon-grass non falsifiée, d'importation directe, furent bien mêlées et soumises par portions de 50 kilos à la distillation à la vapeur dans un appareil à colonne et recueillies par fractions de 2 à $2^{kg},5$.

A. — 20 *fractions de* 50 *kilogr. d'essence de lemon-grass.*

	F. 1 dm.
I	$\alpha_D = +10°51'$
IV	+ 7,45
VII	+ 0,41
IX	— 0,40
XIII	— 1,00
XVII	— 1,30
XX	— 2,50

B. — 25 *fractions de* 50 *kilogr. d'essence de lemon-grass.*

	F. 1 dm.
I................................	$\alpha_D = -23°00'$
III................................	$-15,15$
X................................	$-1,13$
XIII................................	$-0,50$
XVII................................	$-1,45$
XXII................................	$-2,45$
XXV................................	$-2,50$

J'ai mis justement ces deux résultats de distillation à côté l'un de l'autre parce qu'ils démontrent que les essences de lemon-grass de différentes provenances se distinguent par un contenu d'hydrogène carboné parfois dextrogyre et parfois lévogyre et que les aldéhydes actifs les moins volatils, sont toujours lévogyres ainsi que je vais le démontrer. Il y a donc un mélange de : 1° terpènes actifs; 2° aldéhydes inactifs; 3° aldéhydes actifs.

Les premières fractions me donnaient, en outre du cymène, du limonène et du dipentène, probablement formés par perte secondaire d'eau des aldéhydes $C^{10}H^{16}O$. Le dernier fut caractérisé par son bromure fusible à 126°.

J'ai alors examiné les fractions sur leur contenu en géraniol et citroneloll, mais je n'ai rien pu constater dans les huiles que j'ai examinées.

Les autres fractions furent alors soumises à une distillation soigneuse et répétée dans le vide et donnèrent les fractions principales suivantes :

	Fractions.		
	A.	B.	C.
Point d'ébull. sous 12^{mm}..	106-108°	117-120°	126-135°
Point d'ébull. sous 760^{mm}.	226-229°	233-237°	240-245°
Densité à 20°............	D = 0,8928	D = 0,9020	D = 0,8980
Ind. de réfr. à 20°	$n_D = 1,48050$	$n_D = 1,48905$	$n_D = 1,48451$
Activité opt. dans un tube de 1 dm..............	$\alpha_D = -0°5'$	$\alpha_D = -5°6'$	$\alpha_D = -10°5'$

Comme pour le géranial (citral) la combinaison naphtocinchonique fusible à 197° est dite être spécialement caractéristique, j'ai préparé cette combinaison d'après la méthode Dœbner avec les susdites fractions et j'ai obtenu le résultat suivant :

La fraction A ne contient que des quantités minimes de géranial, car le point de fusion de la combinaison naphtocinchonique com-

mence à 197° pour monter jusqu'à 205° et cette combinaison peut être scindée, par cristallisation fractionnée, en :

a) une partie moins soluble, fusible à 197°;

b) une partie plus soluble, fusible à 204-205°.

La fraction B ne contient pas de géranial et donne les combinaisons naphtocinchoniniques :

a) moins soluble, fusible à 205°;

b) plus soluble, fusible à 229°.

La fraction C enfin ne donne qu'une combinaison naphtocinchoninique fusible à 244-246°.

On voit au moyen de ces résultats du fractionnement méthodique de l'essence de lemon-grass naturelle que cette essence doit contenir plusieurs aldéhydes, car on en obtient plusieurs combinaisons α-alcoyl-β-naphtocinchoniniques bien différenciables et il en résulte qu'on ne pourrait jamais prendre une essence de lemon-grass aussi soigneusement qu'elle ait été distillée (citral commercial, comme une maison française a commencé de dénommer cette partie) pour du vrai citral (géranial).

Comme il est impossible d'obtenir de cette manière des corps purs, j'ai dû recourir à d'autres méthodes de séparation.

II. — *Séparation des aldéhydes de l'essence de lemon-grass à l'aide du bisulfite.*

Dans le but d'éliminer tout d'abord toutes les terpènes et les corps non aldéhydiques (l'essence employée ne contenait pas de méthylhepténone), j'ai opéré la séparation comme suit :

10 kilogr. d'essence de lemon-grass, 20 kilogr. de solution de bisulfite de soude et 10 kilogr. de glace furent bien remués jusqu'à la formation de la combinaison solide bisulfitique, laquelle est essorée alors en refroidissant avec de la glace, lavée soigneusement et exprimée en plaques très dûres dans une presse bien refroidie. Ces plaques furent alors brisées en morceaux dans de l'eau glacée et décomposées par l'addition de soude, le tout étant bien remué. L'huile ainsi obtenue fut lavée soigneusement et rectifiée dans le vide. Le mélange des aldéhydes avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition 106-128° sous 12 mm. de pression.
Point d'ébullition 225-243° sous 758 mm. de pression.
Densité 0,8887 sous 20°.
Indice de réfraction $n_D = 1,48306$ sous 20°.
Pouvoir rotatoire $\alpha_D = +4°13'$ sous 20° (1 dm., tube).

On a désigné parfois un tel mélange d'aldéhydes sous le nom de

citral (comme celui isolé de l'essence de lemon-grass à l'aide de la combinaison bisulfitique pure), mais tout à fait à tort, car le citral-géranial est d'abord inactif et en outre il a un point d'ébullition très exact et très constant, en outre des autres propriétés bien fixées.

En effet, par le fractionnement de ce mélange, j'ai obtenu à peu près les mêmes fractions que j'ai obtenues de l'essence de lemon-grass comme ci-dessus, que j'ai désignées A, B et C, et qui donnaient des mélanges β-naphtocinchoniques semblables. En outre, j'ai isolé une partie bouillant à 140-145° sous 12 mm. pression, $\alpha_D = -26°$ (100 cc.), qui donnait une combinaison naphtocinchonique fusible à 251-252° et avait l'odeur fort prononcée de bois de cèdre.

Comme de cette manière je n'ai pas pu arriver au géranial (citral) à l'état pur, je me le suis procuré d'abord par l'oxydation du géraniol purifié à l'aide de la combinaison avec le chlorure de calcium d'après la méthode de Semmler (1). Le géranial(citral) purifié au moyen du bisulfite avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition 111-113° sous 12 mm. de pression.
Point d'ébullition 224-227° sous 760 mm. de pression.
Densité D = 0,8887 à 20°.
Indice de réfraction $n_D = 1,48752$ à 20°.
Pouvoir rotatoire $\alpha_D = -0°$ (inactif).

Il ne reste donc aucun doute que ce produit est le géranial (citral) de Tiemann et Semmler. La combinaison naphtocinchonique est fusible à 197°.

Or, comme Tiemann et Semmler (2) ont appelé l'attention sur la conduite particulière de la combinaison bisulfitique du citral, si on la laisse dans le liquide de formation pendant 24 heures, et comme déjà auparavant Dodge (3) avait fait remarquer une conduite non moins particulière du bisulfite de l'aldéhyde citriodorique dans les mêmes conditions; quoique cet aldéhyde soit tout à fait différent du citral, j'ai recommencé ces essais.

J'ai secoué jusqu'à la formation de la combinaison bisulfitique solide, d'un côté 1 partie de géranial, d'un autre côté 1 partie du susdit mélange d'aldéhydes d'essence de lemon-grass, avec 2 parties solution de bisulfite (35 0/0) et 2 parties d'eau. Je n'ai pas trouvé de différence immédiatement, mais après une heure le bisulfite des aldéhydes de l'essence de lemon-grass commençait à se liquéfier

(1) *D. ch. G.*, t. **23**, p. 2965; t. **24**, 201, t. **26**, 2708.
(2) *D. ch. G.*, t. **26**, p, 2708.
(3) *Am. chem. Journ.*, t. **12**, p. 553-564.

en se chauffant fortement, tandis que le bisulfite du géranial reste encore parfaitement solide. Quelque temps après le bisulfite de lemon-grass, exception faite d'un petit résidu de lamelles cristallines, s'était séparé en une huile et un liquide clair, aqueux à réaction alcaline. Le bisulfite du géranial, d'abord granulé, s'était pris en belles lamelles soyeuses; la quantité minime de liquide aqueux qui s'était séparé, avait toujours une réaction acide.

J'ai répété ces recherches en chauffant les combinaisons bisulfitiques solides avec les liquides de formation dans un bain-marie pendant un quart heure. Toutes deux s'étaient alors liquéfiées, mais le bisulfite de lemon-grass avait formé une huile qui s'était séparée, ce qui n'était pas le cas avec le bisulfite de géranial. Je les ai alors refroidi soigneusement : le bisulfite de géranial se prit en cristaux, le bisulfite de lemon-grass avait conservé sa forme en deux couches. J'ai alors écarté l'huile surnageant et en même temps filtré la solution aqueuse.

Les liquides aqueux ainsi obtenus furent lavés à l'éther et on y a ajouté du carbonate de soude; dans aucun cas je n'ai pu observer qu'il se séparait de l'huile. Alors j'ai ajouté de la lessive de soude caustique et j'ai obtenu de la solution de bisulfite de lemon-grass une forte quantité d'huile, tandis que je n'en ai obtenu aucune trace de la solution de bisulfite de géranial. Ceci m'a conduit à répéter immédiatement les recherches de M. F.-D. Dodge (1), M. Tiemann et M. Semmler (2).

Pour obtenir l'aldéhyde citriodorique de M. Dodge (1), 1 kilogr. des aldéhydes de l'essence naturelle de lemon-grass fut secoué avec 2 kilogr. solution de bisulfite de soude (du commerce) et 2 kilogr. eau à température ordinaire, jusqu'à la formation de la combinaison bisulfitique se prenant en masse entière et continué jusqu'à ce que la masse se soit de nouveau liquéfiée. On a alors une couche huileuse surnageant une couche aqueuse claire. La couche aqueuse fut digérée avec du carbonate de soude à 40-50° C. et lavée à l'éther. Le liquide aqueux ainsi obtenu fut alors secoué à froid avec lessive concentrée de soude caustique, l'huile qui se séparait alors fut bien lavée et rectifiée par distillation à vapeur ou dans le vide. On obtint alors l'aldéhyde citriodorique absolument inactive de M. F.-D. Dodge et dont les données se trouvent indiquées dans la table ci-jointe (p. 974).

D'autre part j'ai essayé la préparation du citral (géranial), d'après

(1) *Am. chem. Journ.*, t. **12**, p. 553.
(2) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 2709; t. **29**, p. 203; t. **31**, p .280.

méthode de MM. F. Tiemann et W. Semmler. D'abord, j'ai servé que le bisulfite de géranial, s'il est laissé dans le liquide formation pour quelque temps, se liquéfie également et ne peut ors pas être régénéré avec la lessive de soude. Aussi il est écessaire d'employer une suffisamment grande quantité de soluon fort acide de bisulfite de soude pour que la formation du éranial (citral) soit possible, grâce à l'influence de l'acide sulfueux. C'est pourquoi j'ai choisi le procédé suivant : 1 kilogr. des ldéhydes de l'essence de lemon-grass, 4 kilogr. bisulfite de oude et 2 kilogr. eau furent secoués en refroidissant jusqu'à a formation de la combinaison bisulfitique, alors chauffée jusqu'à 40-50° et ensuite refroidie de nouveau et le tout mis dans in endroit froid pendant 24 heures. Le bisulfite du géranial qui s'était pris en beaux cristaux, fut essoré et privé soigneusement, à l'aide d'alcool et d'éther, des traces d'huile qui l'accompagnent. Le bisulfite de géranial fut alors scindé avec du carbonate de soude à basse température. C'est, en effet, le citral de Tiemann et Semmler; je me suis convaincu que celui-ci est parfaitement identique au géranial du géraniol. Je remarquai de plus qu'après avoir digéré le bisulfite de soude à 40-50° et l'extraction à l'éther du liquide aqueux, j'en ai retiré encore de l'aldéhyde citriodorique avec de la lessive de soude caustique.

L'analyse et les constantes du géranial se trouvent également indiquées dans la table (p. 974).

Enfin j'ai suivi la méthode de MM. Barbier et Bouveault (1) qui, à l'aide de la semi-carbazone fusible à 171°, ont démontré la présence du licarhodal gauche, et j'ai constaté que cet aldéhyde se trouve dans les huiles écartées à la production de l'aldéhyde citriodorique et du géranial. J'appelle cet aldéhyde « allo-lemonal » et je l'obtiens directement de l'essence de lemon-grass, à l'aide du bisulfite de soude, de deux manières différentes, dont l'une est telle que l'aldéhyde citriodorique va en solution sous forme de la combinaison bisulfitique qui ne peut être scindée que par la lessive de soude caustique, le géranial entre en solution sous forme d'acide sulfonique non régénérable, tandis que le bisulfite d'allo-lemonal s'est scindé, régénérant l'allo-lemonal. L'autre méthode se fait de façon qu'on obtient simultanément l'aldéhyde citriodorique en solution, le géranial sous forme de combinaison bisulfitique solide et l'allo-lemonal sous forme d'huile, de sorte qu'on peut les séparer l'un de l'autre.

(1) *Comptes Rendus*, t. **122**, p. 84-86, etc.

1 kilogr. des aldéhydes de lemon-grass, 2 kilogr. de bisulfite de sodium et 2 kilogr. d'eau furent secoués ensemble jusqu'à la formation de la combinaison bisulfitique et on continua de les agiter jusqu'à la liquéfaction. A cause de la chaleur considérable provenant de la réaction qui se fait sentir à la formation du bisulfite de l'aldéhyde citriodorique $C^{10}H^{16}O.^{2}NaHSO^{3}$, les quantités minimes de géranial qui pourraient s'y être trouvées se sont dissoutes également sous forme d'acide sulfonique, tandis que l'allo-lemonal s'est dédoublé. A cette température, l'allo-lemonal est déjà réduit d'une manière bien notable en allo-lemonol par l'action de l'acide sulfureux, tandis que le géranial et l'aldéhyde citriodorique n'en sont pas touchés.

J'ai donc pris 250 gr. allo-lemonal brut, 500 gr. bisulfite de soude et 500 gr. eau, secouant le tout jusqu'à la formation de la combinaison bisulfitique solide, alors je l'ai refroidi, essoré et lavé à l'alcool et à l'éther. Le bisulfite d'allo-lemonal est alors versé dans une solution froide diluée de soude ou dans de l'eau pure chaude; l'allo-lemonal pur se dédouble alors facilement et peut être rectifié par distillation à la vapeur ou dans le vide. L'aldéhyde ainsi obtenu est actif et correspond, d'après l'analyse et les poids moléculaires, à la formule $C^{10}H^{16}O$. C'est donc le licarhodal gauche de MM. Barbier et Bouveault.

Les constantes et la conduite de cet aldéhyde avec le bisulfite se trouvent indiquées dans la table, page 974.

Barbier et Bouveault (1) se sont servi, pour leurs excellentes recherches sur les divers aldéhydes de l'essence lemon-grass de la formule $C^{10}H^{16}O$, des semicarbazones et, quoique MM. O. Wallach et W. Naschold (2) ont démontré que certaines de ces semicarbazones se présentent sous deux formes isomériques, il est certain qu'en travaillant partout avec la même méthode et sous certaines conditions, on doit arriver à des résultats permettant la comparaison. C'est pourquoi je me suis servi de la même méthode pour convertir mes trois aldéhydes, le citriodorique, le géranial et l'allo-lemonal comme suit :

D'après la méthode de Thiele et Stange (3), j'ai préparé, pour chaque aldéhyde, la solution de semicarbazide avec 130 gr. sulfate d'hydrazine, 55 gr. soude, 65 gr. cyanate de potassium et 1000 cc. eau, diluée avec 150cc. d'alcool et filtrée après quelques heures de repos. Alors j'ai ajouté aux trois portions de solution claire

(1) *Comptes Rendus*, t. **121**, p. 1159-1162; t. **122**, p. 84-86, etc.
(2) *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1957.
(3) *Lieb. Ann. Ch.* t. **281**, p. 19.

10 gr. d'aldéhyde. La formation de la semicarbazone commençait plus ou moins tard; la majeure partie avait cristallisé en 24 heures. La semicarbazone fut alors séparée de la solution alcoolique avec de l'eau et recristallisée dans l'alcool. Les semicarbazones réunies furent encore une fois recristallisées dans l'acool méthylique avec addition d'eau et alors prises pour constater les points de fusion. Les résultats se trouvent également indiqués dans le tableau, page 974.

Alors j'ai préparé avec ces trois aldéhydes les combinaisons naphtocinchoniniques d'après Doebner (1) en prenant 10 gr. aldéhyde, 6 gr. acide propanonoïque (pyruvique) et 10 gr. β-naphtylamine, en chauffant le tout à l'ébullition pendant 3 heures dans l'alcool et recristallisant l'acide naphtocinchonique dans l'alcool anhydre. Le point de fusion que j'ai trouvé et l'analyse se trouvent indiqués dans le tableau de la page 974.

La condensation des trois aldéhydes avec l'acétone fut opérée d'une manière qui exclut les réactions secondaires. En suivant en général l'exemple donné dans le brevet n° 229683 (ionone) on aura toujours des réactions secondaires et il fallait donc trouver les conditions spéciales nécessaires pour les éviter. J'ai opéré comme suit :

50 gr. d'aldéhyde séché et fraîchement distillé sont dissous dans 220 cc. d'acétone absolument sec et refroidi jusqu'à moins 0°. D'autre part $2^{gr},5$ sodium sont dissous dans 50 cc. alcool absolument anhydre et refroidi jusqu'à moins 0°. Enfin 10 gr. acide tartrique sont dissous dans 50 cc eau. On ajoute en refroidissant continuellement et tout en remuant, la solution d'éthylate de sodium à la solution d'aldéhyde et d'acétone et après 10 minutes la réaction fut interrompue par l'addition de la solution d'acide tartrique.

Alors l'acétone et l'alcool sont distillés, le résidu huileux séparé de la solution d'acide tartrique et lavé. Il est alors soumis à la distillation à vapeur d'eau sous pression ou surchauffée et enfin rectifié dans le vide ou purifié d'abord avec solution de bisulfite de sodium. Dans ce but, on a pris 50 gr. produit brut de la condensation avec l'acétone, 100 cc. solution de bisulfite (du commerce) et 100 cc. eau et on a soumis le tout à l'ébullition pendant environ 3 heures dans un appareil à réfrigérant à reflux. Après refroidissement les quantités minimes de corps non cétoniques furent éliminées soigneusement à l'éther et la bi-combinaison bisulfitique décomposée à froid avec de la lessive de soude. L'huile séparée fut bien lavée, distillée au moyen de la vapeur surchauffée et

(1) *D. ch. G.*, t. 27, p. 2026.

alors rectifiée dans le vide. L'analyse et les constantes des produits de condensation des trois aldéhydes se trouvent insérées dans le tableau ci-dessous.

Les cétones ainsi obtenues furent alors caractérisées à l'aide de leurs semicarbazones, seulement, au lieu de les faire recristalliser dans l'alcool méthylique et l'eau, je les ai fait recristalliser dans la ligroïne. Les points de fusion se trouvent également énumérés dans le tableau suivant :

Tableau des aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ *de l'essence de lemon grass.*

Dénomination, littérature.	Aldéhyde citriodorique (F. D. Dodge, *Am. Journ.*, t. 12, p. 553).	Citral-géranial (Tiemann et Semmler, *Ber.*, t. 26, p. 2709; t. 31, p. 820).	Allo-lemonal (licarhodal gauche) (Barbier, *C. R.*, t. 122, p. 84).
Point d'ébullition sous 12 mm.....	106-109°	111-112°	117,5-119°
Point d'ébullition sous 760 mm....	228-229°	225-227°	233-235°
Densité à 20°..................	0,8883	0,8868	0,9017
Indice de réfraction n_D 20°.......	1,46538	1,48752	1,48306=1,4830
Pouvoir rotatoire p. 1 dm. α_D 20°.	± 0°	± 0°	— 5°5′ — 5°5′
MR pour $C^{10}H^{16}O$, 47.53 %......	49.07	49.34	48.15
Calculé pour $C^{10}H^{16}O$: C, 76.95 %.	78.85	79.20	78.77 à 79.00
Calculé pour $C^{10}H^{16}O$: H, 10.53 %.	10.95	10.89	11.05 à 10.92
Point de fus. de la semicarbazone..	134°	141°	169°
α-Semicarbazone................. β-Semicarbazone.................	Pas séparée.	160° (pelles). 150° (aiguilles).	Ne peut pas être dédoublée.
Point de fusion naphtoc..........	204°	197°	235°
Calculé p. $C^{23}H^{23}AzO^2$: C, 80.00 %.	80.00	79.60 à 80.20	80.20
Calculé p. $C^{23}H^{23}AzO^2$: H, 6.67 %..	7.10	7.10 à 6.90	6.90
Calculé p. $C^{23}H^{23}AzO^2$: N, 4.06 %..	4 10	4.10 à 4.10	4.20
La combinaison bisulfitique si elle est chauffée.	Se dissout clairement et se régénère avec NaOH.	Se dissout clairement et ne se régénère pas avec NaOH.	Libère directement la totalité de l'allo-lemonal, lequel peut facilement être réduit en son alcool.
Produits de condensation avec l'acétone des susdites aldéhydes.			
Point d'ébullition sous 12 mm.....	149-152°	143-145°	157-159°
Densité à 20°..................	0,8980	0,9037	0,9000
Indice de réfraction n_D 20°.......	1,52903	1,52736	1,53150
MR pour $C^{13}H^{20}O$, 60.94..........	65.94	65.35	66.05
Calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C, 81.25 %..	81.12	81.17	81.00
Calculé pour $C^{13}H^{20}O$: H, 10.42 %.	10.70	10.77	10.38
Point de fusion des semicarbazones obtenues avec l'essence de lemon grass à l'aide du bisulfite.......	134-135° 40-50 %	110-112° 8-10 %	142-143° 25-30 %
	Aldéhyde citriodorique.	Citral-géranial.	Allo-lemonal.

On voit donc au moyen du tableau précédent qu'on peut isoler de l'essence de lemon-grass, à l'aide du bisulfite, 3 aldéhydes de la formule $C^{10}H^{16}O$, qui sont différentes. Aussi les produits de leur condensation avec l'acétone sont bien différents et donnent des cétones cycliques différentes sentant la violette. Aucune de ces cétones n'est cependant l'irone. La géranylidène-acétone donne l'ionone de Tiemann, tandis que la citriodorylidène-acétone et l'allo-lemonylidène-acétone donnent, à leur isomérisation, de nouvelles cétones sentant la violette.

Comme signe caractéristique pour la différenciation des 3 aldéhydes, je vais indiquer, en outre des combinaisons naphtocinchoniques et des produits de la condensation avec l'acétone, tout spécialement la manière dont se comportent les combinaisons bisulfitiques, vu que c'est justement ce fait très remarquable qui a amené à une bonne méthode de séparation.

L'aldéhyde citriodorique forme, si on a soin de n'avoir pas un trop grand excès de bisulfite, mais d'avoir toujours approximativement la proportion de 1 partie aldéhyde : 2 parties de bisulfite (35 0/0) : 2 parties eau, facilement une combinaison bisulfitique très solide, laquelle abandonnée à elle seule se liquéfie promptement avec un fort échauffement ou immédiatement si on la chauffe formant une solution claire, et qui ne peut être régénérée qu'à l'aide de la lessive de soude caustique ou par ébullition avec le carbonate de soude. Fr. Heusler (1) a démontré que l'aldéhyde cinnamique $C^6H^5CH:CH.CHO$ se comporte d'une manière analogue en donnant la solution connue $C^6H^5C^2H^3(SO^3Na)\ CH(OH)(SO^3Na)$. Il semble que toutes les aldéhydes ayant le groupement $X\text{-}CH:CH.CHO$ peuvent former une telle combinaison bisulfitique et on peut donc, en ayant égard aux rapports de l'aldéhyde citriodorique avec les cétones de violette (que je vais expliquer plus tard), adopter pour cet aldéhyde la formule :

$$\underset{\displaystyle CH^3}{CH^3\text{-}\overset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}{=}CH\text{-}CHO \; .$$

tandis que pour la combinaison bisulfitique qui est facilement soluble on aura à s'en tenir aux formules :

$$(C^6H^{11})(CH^3)\underset{\displaystyle H}{C}\text{—}\underset{\displaystyle SO^3Na}{CH}\text{——}\underset{\displaystyle SO^3Na}{CH\text{-}OH}$$

ou

$$(C^6H^{11})(CH^3)\underset{\displaystyle SO^3Na}{C}\text{——}\underset{\displaystyle H}{CH}\text{—}\underset{\displaystyle SO^3Na}{CH} \; .$$

(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 1805.

Le géranial (citral) se comporte d'une manière fort différente, car, ainsi que je l'ai déjà dit et comme je vais le prouver plus tard, celui-ci peut être obtenu de l'essence de lemon grass en quantité plus grande, sous l'action isomérisante du bisulfite fort acide et fraîchement préparé, en excès. Le géranial forme facilement avec le bisulfite et l'eau dans la proportion 1:2:2 une belle combinaison bisulfitique solide, laquelle dans les circonstances ordinaires se présente après 24 heures en des cristaux remarquablement beaux. Si on chauffe cette combinaison dans la solution de formation, elle se dissout partiellement et par refroidissement se prend de nouveau en cristaux. Si on la chauffe pendant un temps suffisamment prolongé, on obtient une solution claire dont il est impossible de régénérer de l'huile, ni à température ordinaire, ni par ébullition, ni avec du carbonate de soude, ni avec de la lessive de soude caustique. D'après Tiemann et Semmler (1) nous avons donc davant nous le sel sodique d'un véritable acide sulfonique. En outre le bisulfite de géranial se comporte bien normalement et on ne peut donc pas lui donner le groupement X-CH=CH-CHO, mais il faut plutôt prendre la formule $(C^6H^9)(CH^3)CH-CH^2-CHO$ pour le géranial, la formule $(C^6H^9)(CH^3)CH-CH^2-CH-OH-O.SO.ONa$ pour la combinaison bisulfitique, et la formule $(C^6H^9)(CH^3)CH-CH^2-CH-OH-S.O.O.ONa$ pour le sel sulfonique. D'après ses rapports avec l'ionone, déjà bien connue (2), on peut adopter le groupement :

$$\begin{array}{l} CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH^2-CHO \end{array}.$$

Enfin l'allo-lemonal aussi se comporte bien normalement s'il est mis en contact avec le bisulfite, mais il est bien différent du géranial. A température pas très élevée — la combinaison bisulfitique se décompose en régénérant l'allo-lemonal. En agitant l'allo-lemonal avec le bisulfite et l'eau dans la proportion 1:2:2, on obtient après peu de temps une combinaison solide qui régénère l'allo-lemonal si elle est chauffée et qui ne forme pas d'acide sulfonique.

L'aldéhyde citriodorique peut être chauffée à plusieurs reprises avec le bisulfite, sans subir d'altération remarquable, et régénérée avec de la lessive de soude caustique. Le géranial dans les mêmes conditions disparait tout à fait, l'allo-lemonal par contre est réduit en alcool (allo-lemonol) sous l'action suffisamment prolongée du bisulfite chaud.

(1) *D. ch. G.*, t, 26, p, 2710.
(2) Voyez la formule de l'ionone (*D. ch. G.*, t. 31, p, 857, 864, 867, 870, 874).

Ainsi, comme on le voit, de la conduite normale avec le bisulfite, on arrive à déduire pour l'allo-lemonal la formule $(C^6H^9)(CH^3)CH\text{-}CH^2CHO$. En outre l'activité optique indique la présence d'un atome de carbone asymétrique. Ses rapports avec les cétones de la violette que je vais expliquer plus tard indiquent le groupement :

$$CH^3\text{-}\underset{\substack{|\\ CH^3}}{C}{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{\substack{H\\ |}}{\underset{\substack{|\\ CH^3}}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CHO.$$

Il est donc démontré l'existence de trois aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ dans l'essence de lemon-grass, c'est-à-dire l'aldéhyde citriodorique de Dodge, le géraniol-citral de Tiemann et Semmler, et le licarhodal gauche de Barbier ou allo-lemonal. J'ai observé pendant mes recherches certains phénomènes, par exemple l'élévation successive du point d'ébullition des aldéhydes en leur totalité au-dessus du point d'ébullition de l'allo-lemonal, et j'en conclus a la présence d'un quatrième aldéhyde lévogyre sentant le cèdre et qui possède une constitution différente. Je vais continuer mes recherches dans cette direction.

III. — *Isomérisation des trois aldéhydes de l'essence de lemon-grass.*

Si l'on emploie pour la production de géranial (citral) de l'essence de lemon-grass un grand excès de bisulfite fort acide et fraîchement préparé, on obtient plus de géranial qu'en employant la solution bisulfitique ordinaire dans la proportion 1 : 2 : 2.

Si l'on procède de l'opinion fort répandue, mais fausse, que l'essence naturelle de lemon-grass contienne du géraniol, en cherchant à augmenter le rendement en aldéhydes par l'oxydation de l'huile à l'aide du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, on trouve, en effet, qu'on obtient beaucoup plus de géranial, tant avec le bisulfite que par condensation avec l'acétone. De l'essence de lemon-grass ainsi isomérisée on obtient aussi l'acide géranyl-naphtocinchoninique fusible à 197°, qu'on ne pourrait guère obtenir auparavant.

Barbier et Bouveault (1) sont les premiers qui ont démontré qu'à l'aide d'acide acétique ou d'acide sulfurique (ou généralement par des agents acides, comme par exemple le bisulfite de soude) on peut transformer les autres aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ en la plus stable,

(1) *Comptes Rendus*, t. **122**, p. 84-86.

c'est-à-dire le géranial; isomérisation analogue à celle du linalol licaréol et licarhodol en géraniol.

Il me semble que l'essence de lemon-grass ne contient même pas de géranial, mais que celui-ci se forme par l'isomérisation de l'aldéhyde citriodorique et de l'allo-lemonal, car j'ai trouvé que l'essence de lemon-grass, qui n'avait pas été traitée avec les acides, ne donne pas de pseudo-ionone ni d'ionone, tandis que l'essence de lemon-grass traitée d'abord avec l'acide sulfurique engendre beaucoup de pseudo-ionone.

Il s'ensuit que la pseudo-ionone ne peut être obtenue avec le géranial (citral) ou le lemon-grass que s'ils sont transformés par l'acide sulfurique ou le bisulfite, tandis que l'essence naturelle de lemon-grass ne donne que de la citriodorylidène-acétone ou de l'allolemonylidène-acétone.

Mais j'ai observé aussi une autre isomérisation des trois aldéhydes. Le géranial pur (bouillant à 111-112° sous 12 mm. de pression, donnant une combinaison naphtocinchoninique fusible à 197 et de conduite caractéristique contre le bisulfite), bouilli avec une solution d'acétate de sodium pendant 11 heures, donne alors une huile bouillant à 100-119°, dont la fraction la plus basse a les propriétés de l'aldéhyde citriodorique, la fraction moyenne est du géranial et la plus haute se comporte comme l'allo-lemonal, tant avec le bisulfite qu'en ce qui concerne le point de fusion des combinaisons naphtocinchoniniques. L'acétate de sodium semble donc agir comme un faible agent alcalin et il semble que des agents alcalins plus forts, comme par exemple les carbonates des alcalis, exercent d'abord dans certaines conditions une pareille isomérisation.

Dans l'essence de lemon-grass il n'y a donc que l'aldéhyde citriodorique et de l'allo-lemonal, car à la condensation avec l'acétone et l'alcoolate de sodium on n'obtient que de la citriodorylidène-acétone et de l'allo-lemonylidène-acétone. Cette méthode évite, d'après Tiemann, des transformations secondaires, vu qu'elle est opérée à température basse, dans un très court délai, avec très peu d'alcali et en solution absolument privée d'eau.

Par l'action d'agents acides sur l'essence de lemon-grass, on obtient des quantités plus ou moins fortes de géranial qui, dans leur condensation avec l'acétone, forment de la pseudo-ionone plus ou moins pure. Par traitement avec de faibles agents alcalins, comme par exemple les sels acides organiques, le géranial peut être transformé de nouveau en aldéhyde citriodorique et allo-lemonal.

IV. — *Rapports des trois aldéhydes du lemon-grass avec les cétones de violette.*

En tenant compte de la littérature assez compliquée et des recherches que j'ai faites sur la conduite de trois aldéhydes, j'en ai établi les formules de constitution; et comme les produits de condensation avec l'acétone de ces trois aldéhydes donnent des cétones de violette, je vais fixer ici les rapports desdites aldéhydes aux cétones de violette.

A. — *Aldéhyde citriodorique.*

$$\underset{\text{Aldéhyde citriodorique.}}{CH^3\text{-}\underset{|\atop CH^3}{C}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{|\atop CH^3}{C}{=}CH\text{-}CH}\boxed{O + H^2}\underset{\text{Acétone.}}{CH\text{-}CO\text{-}CH^3}$$

$$\underset{\text{Citriodorylidène-acétone.}}{CH^3\text{-}\underset{|\atop CH^3}{C}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{|\atop CH^3}{C}{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Hydro-citriodorylidène-acétone.}}{(CH^3)^2{>}C\text{-}OH;\ HHC\ ;\ H^2C\ ;\ C{<}{H \atop CH:CH\text{-}CO\text{-}CH^3};\ C\text{-}CH^3;\ CH^2} = \underset{\text{Cyclo-citriodorylidène-acétone.}}{(CH^3)^2{>}C;\ H^2C\ ;\ H^2C\ ;\ C\text{-}CH : CH\text{-}COCH^3;\ C\text{-}CH^3;\ CH^2} + H^2O$$

B. — *Géranial-citral.*

$$\underset{\text{Géranial-citral.}}{CH^3\text{-}\underset{|\atop CH^3}{C}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}\underset{|\atop CH^3}{C}\text{-}CH^2\text{-}CH}\boxed{O + H^2}\underset{\text{Acétone.}}{CH\text{-}CO\text{-}CH^3}$$

$$\underset{\text{Géranylidène-acétone.}}{CH^3\text{-}\underset{|\atop CH^3}{C}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}\underset{|\atop CH^3}{C}\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Hydro-géranylidène-acétone}}{(CH^3)^2{>}C\text{-}OH;\ HHC\ ;\ H^2C\ ;\ C{<}{H \atop HCH:CH\text{-}CO\text{-}CH^3};\ C\text{-}CH^3;\ CH} = \underset{\text{Cyclo-géranylidène-acétone}}{(CH^3)^2{>}C;\ H^2C\ ;\ H^2C\ ;\ CH\ CH:CH\text{-}CO\text{-}CH^3;\ C\text{-}CH^3;\ CH} + H^2O$$

C. — *Allo-lemonal* (*licarbodal gauche*).

$$CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH\,\vdots O + H^2 \vdots\,CH\text{-}CO\text{-}CH^3$$
(with CH^3 attached to the second C)

Allo-lemonal (licarbodal gauche). Acétone.

$$CH^3\text{-}C(CH^3){=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3\text{-}H^2O$$

Allo-lemonylidène-acétone. Eau.

Hydro-allo-lemonylidène-acétone: ring $(CH^3)_2C\text{-}OH$, HHC, H^2C, CH, $CH\text{-}CH^3$, $C{<}^{H}_{H\text{-}CH:CH\text{-}COCH^3}$ $=$ Cyclo-allo-lemonylidène-acétone: ring $(CH^3)_2C$, H^2C, H^2C, CH, $CH\text{-}CH^3$, $CH\text{-}CH:CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ $+ H^2O$

Hydro-allo-lemonylidène-acétone. Cyclo-allo-lemonylidène-acétone.

Dans ses recherches suivies sur l'irone et l'ionone (1), Tiemann arrive à la conclusion qu'il existe théoriquement quatre corps isomériques dont on peut attendre qu'ils sentent la violette.

Trois de ces formules sont identiques à celles que j'ai obtenues avec les trois aldéhydes de lemon-grass, c'est-à-dire :

Cyclo-citriodorylidène-acétone	Cétone hypothétique, II.
Cyclo-géranylidène-acétone........	Ionone Tiemann.
Cyclo-allo-lemonylidène-acétone....	Cétone hypothétique, I.

tandis que la quatrième cétone est l'irone, qui jusqu'alors a défié la production synthétique.

Dans un travail supplémentaire, je vais exposer les résultats des recherches sur la nature de ces cétones de violette, dont la structure peut être dérivée facilement des trois aldéhydes que j'ai décrites, et cela confirme d'une manière éclatante la justesse de la théorie de Tiemann sur l'existence de quatre cétones de violette.

Mes susdites recherches contribuent aussi à éclaircir les choses traitées dans les dernières publications de Ferd. Tiemann et ses collaborateurs sur l'ionone. Dans sa première publication (2), dans son brevet n° 229683 et dans sa communication sur la manière dont on peut constater la présence d'ionone et d'irone (3), Tiemann a exposé bien exactement les propriétés de l'ionone et de la pseudoionone et leurs réactions et il dit qu'elles sont produites de

(1) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 867.
(2) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 2692, 2693 (u. f.).
(1) *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1754.

premières matières pures (géranial et acétone) et qu'elles sont purifiées au-dessus de la pureté chimique.

Or, Ferd. Tiemann (1) dit dans une de ses dernières publications que le citral (géranial) est jusqu'alors le seul aldéhyde-terpénique de la formule $C^{10}H^{16}O$ dont l'existence soit démontrée dans des huiles essentielles; il admet donc qu'il n'a pas connu l'existence de l'aldéhyde citriodorique et de l'allo-lemonal.

Il semble donc que M. Tiemann a dernièrement commencé à se servir pour la fabrication de l'ionone d'essence de lemon-grass fractionnée et j'ai démontré plus haut qu'elle consiste essentiellement en aldéhyde citriodorique et en un peu d'allo-lemonal, car autrement il resterait sans explication que la pseudoionone et l'ionone d'abord si étroitement caractérisées soient devenues si oscillantes tant dans leurs constantes que dans leurs réactions (2). Sous ce point de vue on comprend aussi pourquoi Tiemann obtient maintenant de l'ionone toute une série de semicarbazones différentes, car la β-ionone (3) n'est autre chose que la cyclo-allo-lemonylidène-acétone ci-haut décrite; en outre il doit y avoir dans ces produits de la cyclo-citriodorylidène-acétone.

Il s'ensuit que l'ionone Tiemann ne peut être produite qu'avec le géranial pur ou l'essence de lemon-grass suffisamment transformée (citral), tandis que l'essence naturelle de lemon-grass et les aldéhydes, soit l'aldéhyde citriodorique et l'allo-lemonal isolés d'une manière appropriée, donnent invariablement une autre essence de violette artificielle.

Il me reste seulement à démontrer les formules de structure des trois aldéhydes, à établir leur conduite chimique et ses rapports avec les cétones de violette, dans un court tableau où l'on voit également les transformations d'un aldéhyde en l'autre.

```
CH3-C=CH-CH2-CH2-C=CH-CHO
    |            |          ,
    CH3          CH3
```

Aldéhyde citriodorique.

```
CH3-C=CH-CH2-CH=C-CH2-CHO
    |           |           .
    CH3         CH3
```

Géranial-citral.

```
CH3-C=CH-CH=CH-*CH-CH2-CHO
    |           |            .
    CH3         CH3
```

Allo-lemonal (licarhodal gauche).

(1) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 822.
(2) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 2692-2693; t. **31**, p. 842, 844, 851, 879.
(3) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 867-881.

On voit ainsi la transformation de l'aldéhyde citriodorique et de l'allolemonal en géranial sous l'influence d'agents acides et la réaction inverse. L'atome de carbone asymétrique de l'allo-lemonal est marqué par un astérisque. La transformation n'est autre qu'un déplacement de la double liaison dans les aldéhydes.

N° 232. — Action du formol sur le corps thyroïde. Conservation des glandes fraîches; par M. E. LÉPINOIS, pharmacien.

Les propriétés remarquables de la glande thyroïde ont suscité depuis quelques années de nombreux travaux en physiologie et en thérapeutique, mais son étude chimique ne parait pas avoir été aussi féconde en résultats. Il n'y a guère que Baumann qui se soit occupé de la chimie de l'iode dans cette glande.

Pour lui, la thyroïodine constituerait le principe actif et serait combinée à une albumine et à une globuline sous forme de protéides dédoublables par les acides ou les ferments digestifs.

Fraenkel attribue une activité aussi importante à sa thyréoantitoxine ne contenant pas d'iode; on peut en dire autant des deux bases non iodées que Drechsel a obtenues cristallisées.

Enfin, plus récemment, Tambach (1), après avoir étudié de nouveau le sort de l'iode dans la glande, admet que les matières albuminoïdes iodées soumises à la digestion artificielle gastrique ou pancréatique ne donnent pas de thyroïodine, mais qu'elles passent dans les produits solubles où l'iode existe sous le même état que dans la substance primitive, ce qui diffère complètement des résultats publiés par Baumann.

En présence de ces contradictions, on doit donner la préférence en thérapeutique au corps thyroïde absorbé en totalité. Son activité diminuant notablement après dessiccation même à basse température, j'ai essayé de faire agir sur lui un antiseptique affaibli capable cependant d'assurer sa parfaite conservation sans détruire ses propriétés primitives; le formol à 1 0/0 m'a paru propre à remplir ce but.

Les glandes entières, retirées après deux ou trois jours d'immersion dans ce milieu, se maintiennent fraîches et inaltérables; j'ai, en effet, constaté que des tubes de bouillon soit liquide, soit solide, ensemencés avec la pulpe restent stériles après plusieurs jours à l'étuve 38°.

Pour m'assurer que les glandes n'ont pas subi de ce chef des

(1) *Zeit. f. Biol.*, t. 36, p. 549; 1898.

changements notables dans leur composition, un lot provenant des abattoirs parisiens a été divisé en deux parts égales, l'une soumise immédiatement à l'analyse et l'autre après macération dans le formol.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les résultats de ces examens rapportés à 100 gr. de glandes fraîches et à 100 gr. de glandes sèches.

DOSAGES.	AVANT L'ACTION DU FORMOL.		APRÈS L'ACTION DU FORMOL.	
	Gl. fraiches p. 100.	Gl. sèches p. 100.	Gl. fraiches p. 100.	Gl. sèches p. 100.
Eau	67.78	»	78.23	»
Substance sèche totale	32.22	100.00	21.77	100.00
Matières albuminoïdes iodées	18.68	57.99	10.25	47.10
Iode des mat. albumin. iodées	0.079	0.245	0.050	0.230
Iode total	0.085	0.264	0,064	0.294
Sels minéraux	0.900	2.790	0,180	0.826
Acide phosphorique	0.580	1.800	0.060	0.275

Les matières albuminoïdes iodées ont été enlevées par l'eau salée à 2 0/0 et pesées après coagulation par la chaleur en présence du sulfate d'ammoniaque; on voit que ce dissolvant extrait 93 0/0 de l'iode total contenu dans le corps thyroïde. Après l'action du formol, on ne peut retirer par ce moyen que 10,25 0/0 de matières albuminoïdes contenant 78 0/0 de l'iode total. Cela tient ans doute à ce que les matières albuminoïdes iodées sont devenues un peu moins solubles et qu'une partie a été entraînée par la solution formolée; d'ailleurs, cette perte peut être récupérée, puisqu'il suffit de précipiter par l'alcool et d'ajouter le coagulum à la pulpe glandulaire.

On remarque, en outre, que le deuxième lot a absorbé environ 10 0/0 d'eau et renferme plus d'iode que le premier; cette différence légère ne doit point surprendre, car il existe des variations parfois considérables dans la quantité d'iode trouvé suivant l'âge de l'animal, son origine, son genre d'alimentation et l'époque de l'année.

Le tableau comparatif montre encore que la plus grande partie des sels minéraux et de l'acide phosphorique en particulier est passée dans le liquide de macération, ainsi qu'on devait s'y attendre; mais ils ne constituent que des substances accessoires et leur suppression ne peut influencer l'activité du produit.

Enfin, j'ai vérifié que la digestion des glandes soumises au formol était toujours possible avec la pepsine et la pancréatine. Des poids égaux ont été mis en présence de ces deux ferments avec la même quantité de liquide convenablement acidulé ou alcalinisé; après 12 heures d'étuve à 38°, la plus grande partie des tissus était solubilisée, les liquides contenaient des peptones décelables par leurs réactions et leur déviation polarimétrique lévogyre qui atteignait — 13 div. du saccharimètre pour l'une et — 10 div. pour l'autre; dans les mêmes conditions, la glande non formolée donne — 15 div. Le résidu insoluble ne contenait que des traces d'iode, la presque totalité de ce dernier se trouvant dans les produits solubles, surtout à l'état de propeptones et de peptones iodées. Ce fait ne s'accorde pas absolument avec les résultats de Baumann; il vient, au contraire, confirmer les recherches plus récentes de Tambach.

D'après ces données, je crois pouvoir formuler les conclusions suivantes :

1° Une solution faible de formol (1 0/0) conserve les glandes thyroïdes de mouton fraîches et inaltérables, même sous forme de pulpe fine, cette dernière pouvant d'ailleurs être additionnée d'une petite quantité de glycérine pour empêcher sa dessiccation;

2° Ce traitement ne paraît pas modifier notablement la composition chimique du corps thyroïde, en ce qui concerne les matières albuminoïdes iodées; leur solubilité dans l'eau pure ou salée est seulement un peu diminuée;

3° La digestion de la glande après l'action du formol est encore facilement réalisable dans les conditions indiquées; ce fait et ceux qui précèdent permettent de supposer que l'activité thérapeutique est conservée;

4° Enfin, ces tentatives pourraient être appliquées aux différents produits utilisés par l'organothérapie.

N° 233. — Sur les principes d'une nouvelle méthode de recherche de l'alcool méthylique; par M. A. TRILLAT.

La longueur et l'incertitude des méthodes actuellement en usage concernant la recherche de petites quantités d'alcool méthylique m'ont engagé à étudier un nouveau procédé destiné à combler cette lacune.

La description du mode opératoire se trouve dans l'article suivant; dans cet article je vais exposer la théorie du procédé lui-même.

Les produits d'oxydation de l'alcool éthylique combinés avec de

la diméthylaniline fournissent une base ayant des propriétés différentes de celles de la base obtenue dans les mêmes conditions avec l'alcool méthylique.

C'est sur cette différence de propriétés qui se manifeste par la présence ou l'absence de coloration qu'est fondée la méthode décrite plus loin.

Je vais d'abord examiner séparément les résultats de l'oxydation de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique; j'examinerai ensuite les bases qui résultent des condensations des produits d'oxydation des deux alcools avec la diméthylaniline; on en déduira enfin la méthode de recherche de l'un en présence de l'autre.

Produits de l'oxydation des alcools éthylique et méthylique. — Lorsqu'on oxyde l'alcool éthylique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, on obtient toujours comme produits principaux les trois corps suivants : aldéhyde acétique, éthylal, acide acétique. Ces liquides, que l'on peut isoler par la distillation, sont mélangés avec de l'alcool non oxydé.

Si l'on oxyde l'alcool méthylique dans les mêmes conditions, les produits d'oxydation sont les suivants : méthylal, acide acétique.

Tandis que dans le premier cas l'aldéhyde acétique se forme en quantité abondante, il n'existe pas d'aldéhyde formique dans le deuxième cas, comme on aurait pu le supposer, si l'on a soin de distiller avec précaution. Par contre, on peut constater l'abondante formation de son dérivé, le méthylal. La transformation de l'aldéhyde méthylique en méthylal peut s'expliquer par la présence de l'acide sulfurique jouant le rôle d'agent condensateur. J'ai déjà démontré la facilité avec laquelle cet éther pouvait se former dans certaines conditions (1).

Les produits résultant de l'oxydation séparée de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique diffèrent donc entre eux par la présence ou l'absence de l'aldéhyde acétique et de l'éthylal ou du méthylal. On a donc d'un côté :

$$CH^3COH \qquad \text{et} \qquad C^2H^4 < \begin{matrix} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{matrix},$$

Aldéhyde acétique. Éthylal.

et de l'autre :

$$CH^2 < \begin{matrix} CH^3O \\ CH^3O \end{matrix},$$

Méthylal.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1894.

le premier possédant le radical éthane :

$$C^2H^4 <;$$

le second possédant le radical méthane :

$$CH^2 <.$$

Condensation de l'éthylal et du méthylal avec la diméthylaniline. — Si, après avoir oxydé l'alcool éthylique et distillé les produits d'oxydation contenant l'aldéhyde acétique et l'éthylal, on les chauffe en présence de la diméthylaniline, on obtient une base qui, purifiée et soumise à l'analyse, m'a donné les chiffres suivants :

Trouvé : C, 79.97; H, 9; Az, 10.80.

Théorie : C, 80.01; H, 8.90; Az10.40.

Ces chiffres correspondent à la formule :

$$C^2H^4 = \left[C^6H^4Az<^{CH^3}_{CH^3}\right]^2.$$

La même opération faite en partant de l'alcool méthylique donne la base :

$$CH^2 = \left[C^6H^4Az<^{CH^3}_{CH^3}\right]^2.$$

Cette base, le tétraméthyldiamidodiphénylméthane, a été déjà isolée et est bien connue; quant à la première elle ne semble pas avoir été étudiée jusqu'à ce jour et j'en ferai l'objet d'une note spéciale.

Si l'on dissout chacune de ces bases dans de l'acide acétique étendu et si l'on provoque l'oxydation par l'addition d'une petite quantité de bioxyde de plomb, on pourra observer les phénomènes suivants :

(a) La solution du dérivé de l'alcool éthylique donne une coloration bleue qui immédiatement tourne au vert, puis au jaune clair.

(b) La solution du dérivé de l'alcool méthylique donne une coloration bleue intense peu stable à froid, mais stable à l'ébullition.

(c) Si maintenant on chauffe à l'ébullition les deux essais, la coloration vert-jaune de la première solution *disparaît totalement*, tandis que celle de la seconde devient de plus en plus intense après ébullition prolongée.

Ces deux réactions permettent de distinguer immédiatement les deux bases l'une de l'autre, et, par suite, l'alcool qui a donné lieu à leur formation.

En mélangeant les deux solutions, on obtiendra la coloration bleue caractéristique correspondant à l'alcool méthylique chaque

fois que le mélange en contiendra même une proportion extrêmement faible ; la présence de l'autre base ne nuit en rien à la bonne marche de la réaction.

Comme sensibilité de la coloration, la base dérivée du méthane peut se trouver facilement à la dilution de 1/200.000 (1).

Pour le constater, on pèse 0 gr. 01 de tétraméthyldiamidodiphénylméthane et on le dissout dans 50 cc. d'acide acétique glacial ; on étend la solution à deux litres par addition d'eau distillée.

1 à 5 cc. de cette solution sont placés dans un tube à essai et on oxyde en ajoutant dans le tube quelques gouttes d'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb. Il se forme une coloration bleue très nette.

Cette sensibilité de la réaction justifie donc son emploi pour la recherche de l'alcool méthylique.

On vient de voir la manière de se comporter de chacune des bases dérivées de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique lorsqu'on les soumet à l'oxydation dans des conditions déterminées ; il reste à se rendre compte des résultats de l'oxydation d'un mélange des deux alcools.

Oxydation d'un mélange d'alcools éthylique et méthylique. — D'après ce que j'ai expliqué plus haut, si l'on oxyde un mélange des deux alcools, il se formera un mélange d'aldéhyde acétique, d'éthylal, de méthylal et d'acide acétique. On peut aussi prévoir la formation du dérivé diéthylique :

$$CH^2 < \begin{matrix} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{matrix}$$

provenant de la combinaison du méthanal avec l'alcool ordinaire en présence d'un acide.

Cet éther a un point d'ébullition de 74°, mais il forme des hydrates dont le point d'ébullition est plus élevé. Ce fait explique pourquoi on a intérêt dans la méthode à pousser la distillation à un degré avancé.

Quoi qu'il en soit, dans tous ces produits d'oxydation on retrouvera toujours des composés à fonction :

$$C^2H^4 < ;$$

et des composés à fonction :

$$CH^2 < .$$

(1) Il s'agit de la base isolée et non de l'alcool méthylique qui donne lieu à sa formation.

Si l'on condense avec de la diméthylaniline le mélange d divers éthers, on obtiendra simultanément les deux bases e tombera dans le cas que j'ai examiné plus haut : l'oxydation d solution du mélange fournira une coloration bleue d'autant p intense que l'alcool méthylique aura été en plus forte proport.

Les réactions fondamentales que je viens d'exposer paraiss simples; cependant je me suis heurté à plusieurs difficultés p leur exécution. Il a fallu chercher comment l'oxydation devait conduite pour pouvoir atteindre une petite quantité d'alcool mét lique dilué dans un grand excès d'alcool éthylique; il a fallu ég ment rechercher les conditions dans lesquelles la condensation a la diméthylaniline devait être effectuée.

J'ai reconnu que la diméthylaniline, même le produit ve comme pur, contenait non seulement des traces d'alcool méthyliq mais aussi de la base dérivée du méthane et pouvait par conséqu fausser les résultats ; en outre, la diméthylaniline, par sim chauffage, étant susceptible de fournir des réactions colorées, j dû chercher la méthode permettant d'éviter à coup sûr ces inc vénients.

C'est le lieu d'examiner maintenant les diverses phases de méthode et d'expliquer les raisons qui m'ont fait adopter la mar générale exposée plus loin.

Oxydation. — L'oxydation de l'alcool en solution concentr a toujours donné de mauvais résultats : la réaction est trop v et une grande partie de l'alcool est transformée en acide acétiqu

Il est nécessaire de diluer l'alcool; les résultats les plus favorabl ont été donnés par une dilution d'au moins 1/20 en calculant à 10 le titre alcoolique du produit expérimenté. Les doses de bichromat de potasse et d'acide sulfurique sont plus élevées que celles pré vues par la théorie; toutefois les proportions à employer n m'ont pas paru avoir une très grande influence sur les résultats l'oxydation se portant plus facilement sur l'alcool méthylique. Dans la méthode indiquée plus loin la proportion de bichromat de potasse est, en poids, de 150 0/0 par rapport à l'alcool ramené à 100°.

Diméthylaniline.— La diméthylaniline employée doit être rectifiée avec soin au moyen d'un appareil à boules. On rejette les premières et les dernières parties du liquide distillé et on conserve les portions qui ont passé entre un demi-degré (192°).

La diméthylaniline ainsi fractionnée est conservée dans un flacon à l'abri de la lumière; elle peut servir très longtemps avant de se décomposer.

Cette distillation est indispensable ; j'ai constaté, ainsi que je l'ai signalé plus haut, la présence de l'alcool méthylique et de la base dérivée du méthane dans presque toutes les diméthylanilines du commerce.

Conditions de la condensation. — J'ai également constaté que la diméthylaniline en suspension dans l'eau contenue dans une capsule fournissait, après quelques heures de chauffage modéré en présence d'un acide, des traces de tétraméthyldiamidodiphénylméthane. L'acide acétique favorise beaucoup la formation de cette base et j'ai pu en retirer de notables proportions dans ce cas.

Mais si, au lieu d'effectuer la réaction dans un vase ouvert, on la fait dans un flacon fermé, on peut voir qu'après quatre à cinq heures de chauffage modéré, la diméthylaniline, même en présence d'un acide, n'a subi aucune condensation susceptible de fournir la base dérivée du méthane.

Ces observations justifient, dans le procédé décrit plus loin, l'emploi d'un flacon fermé pour la condensation.

Enlèvement de la diméthylaniline. — Avant de faire la réaction colorée caractéristique, il est nécessaire de chasser complètement la diméthylaniline.

L'entraînement à la vapeur a un inconvénient, il risque d'entraîner la base formée qui ne se trouve parfois qu'à l'état de traces dans le liquide; il est préférable de distiller à feu nu après neutralisation à la soude. La distillation est arrêtée lorsque le liquide passe clair et ne possède plus l'odeur de la diméthylaniline.

Oxydation de la base. — La méthode la plus commode pour oxyder la base formée consiste à employer du bioxyde de plomb excessivement divisé. Il suffit de mettre 10 à 20 gr. de bioxyde en poudre dans un litre d'eau et d'agiter : les parties lourdes tombent au fond du récipient, tandis que les parties légères restent en suspension. On verse directement le bioxyde dans la solution à oxyder. Si la quantité d'oxydant est trop forte, la solution acétique de tétraméthyldiamidodiphénylméthane devient verte, mais la chaleur la ramène au bleu. Il vaut mieux n'ajouter que très peu de bioxyde de plomb, la réaction est plus facile à suivre surtout lorsqu'il s'agit de faire des comparaisons.

N° 234. — Procédé de recherche et de dosage de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique ; par M. A. TRILLAT.

On mesure un certain volume de l'alcool à essayer correspondant à 10 cc. d'alcool.

Si, ce qui est généralement le cas, la recherche sur l'alcool est purement qualitative, il est mieux de le rectifier et d'opérer sur les premières parties distillées.

Par addition d'eau, on amène le liquide à un volume de 150 cc. Le mélange est mis dans un petit ballon à goulot peu élevé et on y ajoute 70 cc. d'acide sulfurique au 1/5, puis, en une seule fois, 15 grammes de bichromate de potasse en poudre. Après agitation et 20 minutes de contact, on distille directement sans employer d'appareil à fractionnement. Les 25 premiers cc. de liquide distillé sont rejetés : on continue la distillation jusqu'à ce que l'on ait obtenu 100 nouveaux cc. de liquide qui sont mis à part.

Condensation. — 50 cc. du liquide distillé sont additionnés avec 1 cc. de diméthylaniline soigneusement rectifiée, puis versés dans un petit flacon de 75 cc. de capacité bouchant à l'émeri. Le flacon est placé, hermétiquement bouché, sur un bain-marie à une température d'environ 70-80°, pendant trois heures, en ayant soin de l'agiter deux à trois fois.

La condensation ainsi terminée, on rend le liquide franchement alcalin par addition de soude; on distille la diméthylaniline dans un petit ballon. On arrête la distillation lorsque le volume distillé atteint environ 25 cc.

Pour éviter des soubresauts dans le ballon, on y ajoute quelques débris de verre ou de porcelaine.

Oxydation. — On acidifie le liquide restant dans le ballon au moyen de quelques grammes d'acide acétique.

Pour obtenir la réaction bleue, indice de la présence de l'alcool méthylique, on verse quelques centimètres cubes de la solution acétique dans un tube à essai, et on laisse tomber 4 à 5 gouttes d'eau contenant du bioxyde de plomb en suspension (2 grammes environ dans 100 cc. d'eau). L'oxydation donne lieu à une coloration qui, après atténuation momentanée, apparaît à l'ébullition avec une belle nuance bleue analogue au bleu de la liqueur de Fehling.

L'alcool éthylique exempt d'alcool méthylique ne doit donner aucune coloration bleue persistante à la chaleur si l'opération a été bien conduite.

Pour évaluer les quantités d'alcool méthylique contenu dans l'alcool éthylique, on procède par la comparaison de l'intensité des colorations obtenues avec celles de types préparés à l'avance. Cette comparaison par voie colorimétrique peut se faire de plusieurs manières : dans mes essais, lorsqu'il s'est agi d'évaluer la quantité d'alcool méthylique, j'ai opéré simultanément avec un type contenant 1 0/0

d'alcool méthylique. Il faut avoir soin de ramener à un même volume le résidu contenu dans le ballon après l'enlèvement de la diméthylaniline. Les réactions colorées sont effectuées en même temps, et la comparaison avec le type indique, avec les erreurs d'approximations inhérentes à tout procédé colorimétrique, la teneur en alcool méthylique.

J'ai appliqué la méthode à une série de 8 échantillons préparés par les soins de la Société des chimistes de sucrerie et de distillerie, et qui me furent envoyés sans indications.

Voici les résultats fournis par l'analyse :

	Quantités d'alcool méthylique trouvées dans les échantillons analysés.	Quantités réelles d'alcool méthylique contenues dans les échantillons.
Échantillon 1	1 %	1 %
— 2	4	4
— 3	1	1
— 4	2	3
— 5	2	2
— 6	2	3
— 7	0	0
— 8	0	0

Des résultats analogues furent trouvés dans des essais faits au laboratoire municipal ainsi qu'au laboratoire des douanes.

Enfin, dans ce dernier laboratoire, j'ai appliqué la méthode pour reconnaître l'alcool méthylique ajouté en très petite proportion dans de l'alcool éthylique.

100 cc. d'alcool furent rectifiés, et on opéra sur les premières parties distillées. Cette réaction préalable permit de différencier avec la plus grande facilité des échantillons préparés à l'avance et ne contenant que 0.25 0/0 d'alcool méthylique.

La présence de l'alcool méthylique au 1/1000 peut même être décelée si l'on a soin de procéder à un fractionnement soigné sur l'alcool à essayer. La méthode est donc d'une grande sensibilité.

Les indications contenues au commencement de cet article justifient le mode opératoire que j'ai adopté, mais qui est encore simplifiable ; les deux points sur lesquels l'attention doit se porter sont les suivants ;

1° La purification de la diméthylaniline.

2° Eloignement de la diméthylaniline après la condensation ;

3° L'examen de la coloration ne doit avoir lieu qu'après ébullition.

Comme durée du temps exigé par le procédé, j'indiquerai que l'on peut en quatre heures faire simultanément quatre essais.

L'application de la méthode sur la recherche de l'alcool dans les liqueurs et les spiritueux fait l'objet d'une étude spéciale que je publierai bientôt (1).

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les dérivés nitrés résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'ouabaïne; ARNAUD (*C. R.*, t. **126**, p. 1873; 27.6.98). — AzO^3H concentré oxyde complètement l'ouabaïne, à froid ou à chaud; il se forme de l'ac. oxalique, de l'ac. carbonique et des dérivés nitrés amorphes, insolubles. AzO^3H, étendu de son volume d'eau, n'oxyde que partiellement l'ouabaïne, il se produit des dérivés nitrés insolubles, en partie cristallisables; vers 50 ou 60°, la réaction donne le meilleur rendement. L'auteur a ainsi isolé un produit nitré en aiguilles soyeuses, jaunâtres, anhydres, très peu solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, même chaud, solubles dans les liqueurs alcalines, fondant vers 300° avec décomposition. L'analyse leur assigne la formule $C^{23}H^{24}Az^2O^{10}$. Ce dérivé nitré forme des sels; on ne peut savoir si ce dérivé est un phénol dinitré ou un acide. — On obtient un second dérivé nitré, à froid seulement, en traitant l'ouabaïne par 2 ou 3 fois son poids d'ac. nitrique de densité $= 1.2$. Ce corps, difficile à purifier, est presque insoluble dans les dissolvants neutres usuels; il fond avec décomposition à 280°; sa formule est : $C^{23}H^{25}(AzO^2)O^6$. Ces deux dérivés se forment aux dépens du principal produit de dédoublement hydrolytique de l'ouabaïne $C^{24}H^{36}O^8$ qui, sous l'influence des acides étendus et bouillants, donne l'anhydride $C^{24}H^{28}O^4$. Dans le cas de l'ac. nitrique, le composé de dédoublement primitif ne se déshydrate pas, il s'oxyde et se nitre en même temps en donnant les deux dérivés nitrés avec perte de 1 atome de carbone à l'état de CO^2. Ces corps nitrés insolubles sont accompagnés de produits d'oxydation et d'une forte proportion de dérivés nitrés solubles.

G. ANDRÉ.

(1) Des séries d'essais basés sur le procédé que je viens d'indiquer sont actuellement en cours d'exécution dans le laboratoire des Douanes et des Contributions indirectes.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 NOVEMBRE 1898.

Présidence de M. Hanriot, *vice-président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. Lecarme (Jean), 35, rue de Fleurus ;
M. Radais, pharmacien, 18, rue de Ménilmontant.

Sont nommés membres non résidents :

M. Jeancard (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures à Cannes (Alpes-Maritimes) ;
M. Guinal (Emilien), licencié ès sciences, pharmacien, chef des travaux à l'Ecole de médecine et de pharmacie d'Alger ;
M. Belugou (Guillaume), licencié ès sciences, docteur en médecine, pharmacien supérieur à Montpellier ;
M. Pierron (Paul), chef des travaux à l'Ecole de chimie de l'Université de Lyon, 4, rue Sala ;
M. le Dr Nadkarni, directeur de l'Office of the indian medico-chirurgical Review, 26, Partasarthy samy street, à Madras ;
M. le Dr Haldar, 79, Aheri tottah street, à Calcutta ;
M. Poli (Théodore), pharmacien de 1re classe, 15, cours Napoléon, à Ajaccio (Corse).

Est proposé pour être membre résident :

M. Rubenovitch, préparateur à la Faculté des sciences de Paris, 19, rue Vauquelin, présenté par MM. Joannis et Riban.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Un ouvrage de M. Carnot, intitulé : *Sur de nouvelles méthodes d'analyse minérale ;*

Les Actualités chimiques ;
Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie ;
The journal of physical chemistry.

M. Auger indique une préparation commode du glycocolle qu'il réalise en faisant réagir l'acide monochloracétique sur l'hexaméthylène-tétramine.

M. Bourcet, à propos de la communication de M. Auger, fait connaître à la Société un procédé de préparation du glycocolle qui repose sur les mêmes principes et n'en diffère que par des points de détail.

M. Béhal signale un très intéressant travail de M. Robert Schiff sur les formes tautomères de l'éther acétylacétique. Il montre que la benzylidène-aniline, en réagissant sur cet éther, peut donner naissance, avec la forme cétonique, à deux corps isomères stéréochimiques réels, pouvant posséder chacun un inverse optique et qui doivent tous deux se former dans cette expérience sous forme racémique.

Avec la forme énolique, on doit aussi pouvoir obtenir deux isomères, fumarique et maléique, puisqu'il y a une liaison éthylénique, mais rien, *a priori*, ne permet de penser que les deux isomères se forment en même temps. Ces corps posséderaient un atome de carbone asymétrique et seraient dès lors racémiques. La formation de ces racémiques permettrait d'expliquer pourquoi les poids moléculaires trouvés par M. Schiff sont le double de ceux qui correspondent à la molécule $C^{19}H^{21}AzO^3$, quoique dans la plupart des cas les molécules racémiques soient dissociées dans les solvants en molécules simples.

L'éther benzalacétylacétique est susceptible de fournir, lui aussi, quatre isomères en ne comptant naturellement pas les inverses optiques, car dans ce cas on aurait huit isomères.

L'éther benzoylacétique mènerait également aux mêmes conclusions.

M. Béhal, ayant eu l'occasion d'extraire de la semoule de blé, au moyen de l'éther, la matière grasse, y a trouvé de la lécithine et, entre autres produits, une substance huileuse siccative donnant à 100°, par absorption de l'oxygène de l'air, naissance à un vernis insoluble dans l'éther. Il était en train de terminer la constitution de cette matière grasse quand il a reçu de l'Université de l'Illinois un travail très bien fait de M. Hopkins, qui a trouvé dans la graisse

lé de la cholestérine, de la lécithine, de l'oléine, de la linoléine eut-être de la stéarine.

. Flatau a remis une note sur l'essence de lemon-grass et sence de citronnelle.

[. Hallopeau a envoyé une note sur la production, par électro- ;, du tungstène cristallisé.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 30 NOVEMBRE 1898.

Présidence de M. Haller.

M. Klobb a traité l'anhydride pyrotartrique par le benzène et le lorure d'aluminium, dans l'espoir d'obtenir l'acide-β-méthyl-β- nzoylpropionique, suivant l'équation :

$$\begin{matrix} CH(CH^3)\text{-}CO \\ | \\ CH^2\text{———}CO \end{matrix}\!\!>\!O + C^6H^6 = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CO^2H,$$

ais il n'a pu isoler ainsi que l'acide α-méthyl-β-benzoylpropio- ique C^6H^5-CO-CH^2-CH-(CH^3)-CO^2H qu'il avait déjà préparé lui- ıême par une autre méthode. Les deux acides se confondent par ur point de fusion 135-136° et donnent avec l'aniline la même .5-diphényl-3-méthylpyrrolone :

$$C^6H^5\text{-}\underline{C{=}CH\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}Az}\text{-}C^6H^5$$

n cristaux clinorhombiques fusibles à 128-130°. Cette pyrrolone, n présence du brome, fixe Br^2 (trouvé : Br,40.1 ; théorie : 39.1) n donnant un corps bien cristallisé qui fond vers 200° en noircis- sant. Dans les mêmes conditions, la 1-méthyl-3.5-triphénylpyrro- one de Japp et Klingermann

$$C^6H^5\text{-}\underline{C{=}CH\text{-}C(C^6H^5)^2\text{-}CO\text{-}Az}\text{-}CH^3$$

ne donne qu'un dérivé monobromé de substitution (1).

(1) *Chemical Society*, 1890, t. 57, p. 698.

M. Guntz expose ses recherches sur le baryum métallique. A haute température, l'amalgame de baryum chauffé dans un cou[rant] d'hydrogène perd tout son mercure, mais ne fond pas à la te[mpé]rature de fusion de la fonte, comme l'a montré Frey. Il faut [aller] plus haut, mais on est arrêté par l'attaque des creusets p[ar le] baryum. Si le refroidissement dans l'hydrogène est lent, pre[sque] tout le baryum se combine avec l'hydrogène pour donne[r un] hydrure; si le refroidissement est rapide, on obtient une m[asse] poreuse ne renfermant que peu d'hydrure. Ce baryum impur, tr[aité] par l'ammoniaque liquide, donne comme le lithium, un ammo[nium] solide mordoré, assez soluble dans l'ammoniaque, mais se dé[com]posant rapidement à la température ordinaire pour donner l'amidure de baryum, ce qui a empêché jusqu'ici de faire l'an[alyse] exacte de ce composé.

M. Favrel étudie l'action des chlorures de tétrazodiphényle, tolyle, dianisyle, sur les malonates d'éthyle et de méthyle. On v[erse] dans une molécule de chlorure de tétrazodiphényle de l'acétate [de] soude en excès puis du malonate de méthyle; après agitation, [il se] dépose peu à peu un précipité jaune qui, après lavage et dess[ica]tion, cristallise dans le nitrobenzène en petites lamelles jaunes f[on]dant à 217-220° et présentant la composition de la diphényldi[hy]drazone malonate de méthyle. Ce corps ne se dissout pas dans [les] solutions alcalines aqueuses ou alcooliques, mais fournit cep[en]dant par agitation avec l'alcool sodé un dérivé disodé. En opéra[nt] d'une façon analogue, on obtient : la diphényldihydrazone malona[te] d'éthyle, petites lamelles jaunes fondant à 178-180°; la ditolyldi[hy]drazone malonate de méthyle, petites aiguilles rouges fondan[t à] 210-212°; la ditolyldihydrazone malonate d'éthyle, petits crista[ux] rouges fondant à 188-191°; la dianisyldihydrazone malonate [de] méthyle, poudre cristalline fondant à 268-270°; la dianisyldihydra[zone] malonate d'éthyle, fondant à 190-192°. Tous ces corps [se] comportent vis-à-vis des alcalis comme la diphényldihydrazo[ne] malonate de méthyle.

M. Maillard a tenté de mettre en évidence le rôle de l'ionisati[on] des sels dans leur toxicité. Il s'est adressé au penicillium glaucum ensemencé dans des liquides renfermant diverses quantités de sulfate de cuivre. L'addition de sulfate d'ammonium élevant la concentration en ions SO^4, diminue l'ionisation de Cu. La comparaison d'une série de cultures à teneurs variables en $CuSO^4$ et Am^2SO^4 a permis de constater que :

° A teneur égale en Am^2SO^4, la culture se développe d'autant ns qu'il y a plus de $CuSO^4$.

° A teneur égale en $CuSO^4$, la culture se développe d'autant s qu'il y a plus de Am^2SO^4.

° Même quand $CuSO^4$ augmente, on peut avoir des cultures s abondantes, si Am^2SO^4 augmente relativement plus que SO^4.

Le sulfate d'ammonium diminue donc la toxité de $CuSO^4$. Cette ion semble attribuable à la baisse d'ionisation de Cu.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 235. — Sur la production par électrolyse du tungstène cristallisé; par M. L.-A. HALLOPEAU.

Dans deux mémoires précédents (1), j'ai indiqué les actions éductrices de l'hydrogène et de l'étain sur le paratungstate de ithium fondu. L'étain réagit sur ce sel en donnant un tungstate ungsto-lithique. Avec l'hydrogène, la réduction est plus complète; on obtient, au rouge, du bioxyde de tungstène cristallisé, qui, à une température plus élevée, serait lui-même réduit à l'état de tungstène métallique. A la suite de ces expériences, il me restait à étudier l'action de l'électrolyse sur le tungstate acide de lithium en fusion. L'électrolyse des paratungstates de sodium et de potassium donne naissance à des tungstates tungsto-alcalins; avec le sel de lithium le résultat est différent.

Du paratungstate de lithium, fondu dans un creuset en porcelaine et porté à une température d'environ 1000°, a été soumis pendant trois heures à l'action d'un courant électrique de 3 ampères et 15 volts; les électrodes étaient en platine. La masse fondue a été traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 0/0; après un dernier lavage à l'eau chaude, il reste une substance nettement cristallisée. C'est du tungstène mélangé avec une certaine

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 19-20, p. 746 et

quantité de platine (jusqu'à 6 0/0); le platine provient des électr. qui sont attaquées par la lithine fondue.

Le tungstène ainsi obtenu se présente en cristaux opaques, d'un bel éclat métallique, et d'apparence prismatique. Le plus vent, ces cristaux affectent la forme d'aiguilles, qui ont qu. analogie avec les aiguilles de silicium; elles pourraient bien dues à des empilements d'octaèdres, comme dans le cas silicium.

Pour analyser cette substance, il suffit de la soumettre à l'a d'un courant d'oxygène au rouge, de façon à brûler tout le tungst. qui se transforme en acide tungstique. Le produit de l'oxyd. est ensuite fondu avec du carbonate de soude. On redissout d. l'eau la masse fondue, et l'on filtre pour séparer le platine; dan. liqueur filtrée, l'acide tungstique est précipité à l'état de tungs. mercureux. Comme vérification, l'augmentation de poids résul. de l'oxydation de la matière dans l'oxygène doit être égale au p. théorique d'oxygène nécessaire pour transformer en acide tungst. le tungstène qu'elle renferme. Cette méthode permet d'analy. rapidement tous les produits de réduction des tungstates aci. oxydes de tungstène et tungstates tungsto-alcalins.

Zettnow avait obtenu autrefois du tungstène métallique en fais. passer un courant électrique dans du tungstate de sodium fon. mais le tungstène préparé de cette façon était noir et pulvérul. La plupart des autres méthodes de préparation du tungstène don-nent également des produits amorphes. Seul le procédé de Wöhl. qui consiste à réduire par l'hydrogène un tungstate acide de pota-sium, fournit un tungstène cristallin; à l'aide d'un fort grossis-ment, j'ai pu observer au milieu de ces grains cristallins quelque cristaux en forme d'aiguilles, qui présentent la plus grande analog. avec celles du tungstène obtenu par l'électrolyse du paratungstat de lithium.

Je n'ai pas réussi à électrolyser le paratungstate de lithium av. des électrodes en fer, ce métal étant attaqué très rapidement par le sel en fusion. Je me propose de reprendre cette expérience en me servant d'électrodes en platine iridié. En tout cas, l'électrolyse du paratungstate de lithium ne permet d'obtenir que de petites proportions de ce métal; le seul procédé susceptible d'en fournir de grandes quantités est celui de M. Moissan, qui a montré qu'on pouvait, au moyen du four électrique, préparer du tungstène fondu à l'état de pureté absolue.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 236. — Action de la bactérie du sorbose sur les sucres aldéhydiques; par M. Gab. BERTRAND.

J'ai rapporté, dans une note antérieure (1), les résultats que avais obtenus en cultivant la bactérie productrice de sorbose sur ivers alcools plurivalents. On se souvient que la bactérie oxyde ertains de ces alcools et les transforme en cétoses, tandis qu'elle aisse les autres inattaqués. En comparant les deux séries d'alcools, n trouve une relation entre leur inégale résistance à l'action de la actérie et leur structure stéréochimique.

J'ai voulu savoir si la bactérie ferait une sélection analogue parmi les sucres aldéhydiques qui correspondent à ces alcools et, dans ce but, j'ai entrepris de nouvelles cultures avec des bouillons additionnés de xylose, d'arabinose, de dextrose ou de galactose.

Quand on ensemence la bactérie dans un de ces bouillons, les petites colonies qui prennent naissance autour de chaque germe se réunissent d'abord en une seule membrane superficielle, comme cela a lieu avec les bouillons à la sorbite ou à la glycérine, mais elles ne se développent jamais aussi abondamment que dans ces derniers. La zooglée définitive prend par suite un aspect assez différent. Au lieu d'être homogène, d'un blanc opaque, épaisse et résistante en toutes ses parties, elle n'a plus ces caractères que par places, qui sont comme autant de taches, correspondant chacune à l'une des colonies primitives. Entre les taches, la zooglée reste transparente et peu consistante.

Ce moindre développement nous indique déjà que les sucres examinés n'ont pas, pour la bactérie, une valeur alimentaire bien considérable (2). Ils ne disparaissent des cultures qu'avec lenteur et, à cause de cela, ne doivent pas y être introduits en trop grande proportion. Pour mes recherches, je me suis arrêté à la formule de bouillon suivante :

Eau de levure à 0,5 0/0 d'extrait...........	1 lit.
Sucre cristallisé..............................	20 gr.

Le bouillon était réparti par portions de 250 cc. dans de grands matras à fond plat, où il occupait une hauteur de 2 cent. environ. Comme d'habitude, il était maintenu, une fois stérilisé et ense-

(1) *Bull. Soc. chim*,, 3e série, t. **19**, p. 347; 1898.

(2) Il est remarquable toutefois que le xylose et le galactose aident au développement de la bactérie, tandis que la xylite et la dulcite en sont incapables.

mencé, dans une étuve chauffée à la température sensiblem... optimale de 29 à 30°.

Comme il vient d'être mentionné, les aldoses résistent longt... à l'action du microbe. Ceci est surtout vrai pour le xylose et le ... lactose, mais plus encore pour l'arabinose.

Ainsi, au lieu de 5 grammes de sucre, contenus à l'origine, ... trouvé :

	gr
Avec le xylose, après 15 jours...............	3,59
— après 30 jours...............	2,70
Avec l'arabinose, après 25 jours.............	4,34
Avec le dextrose, après 25 jours.............	1,82
— après 35 jours.............	1,59
Avec le galactose, après 25 jours............	3,61

En même temps le liquide avait acquis une réaction d'un caractère tout spécial. Lorsqu'on y ajoutait peu à peu de la potasse titrée, on arrivait bientôt à saturer l'acide libre, mais cet état de neutralité n'avait qu'une durée très courte ; après quelques secondes déjà, le tournesol indiquait l'apparition d'une petite quantité d'acide ; celui-ci étant de nouveau saturé, le même phénomène se reproduisait, et ainsi de suite, de plus en plus lentement, jusqu'à ce qu'enfin on soit arrivé à une neutralisation définitive.

Ce caractère, joint au souvenir des expériences de Boutroux ... et de Brown (2) sur la transformation microbiologique du glucose en acide gluconique, m'a fait penser que le corps apparu dans les cultures pouvait bien être, dans chaque cas l'acide monobasique, dérivant du sucre employé, par fixation d'un atome d'oxygène sur le groupement aldéhydique :

$$\begin{array}{l}COH\\ |\\ (CH.OH)^n\\ |\\ CH^2.OH\end{array} + O = \begin{array}{l}COOH\\ |\\ (CH.OH)^n.\\ |\\ CH^2.OH\end{array}$$

On sait, en effet, que les acides de cette série se déshydratent partiellement, même au sein de l'eau, et passent à l'état de lactones, dont la réaction est neutre. La transformation ne s'arrête que lorsqu'il y a un certain équilibre variable avec la concentration, la température, etc., entre la quantité de lactone et celle de l'acide. Si on sature ce dernier, l'équilibre est détruit et une nouvelle portion de lactone dissoute repasse à l'état d'acide.

(1) *Comptes rendus*, 1880, t. **91**, p. 236.
(2) *Chem. Soc.*, 1886, t. **49**, p. 432.

D'après cela, j'ai dosé alcalimétriquement la totalité de l'acide, libre ou à l'état de lactone, qui s'était formé dans le bouillon, et j'ai comparé les résultats obtenus avec le poids de sucre qui avait été consommé dans chaque cas par le microbe. Le rapport s'est montré favorable à l'hypothèse d'une transformation presque complète (1) du sucre disparu en acide monobasique correspondant.

Ainsi, j'ai trouvé :

	Sucre disparu.	Acide correspondant.	Acide trouvé.
	gr	gr	gr
Avec le xylose, après 15 jours.........	1,41	1,55	1,46
— après 30 jours.........	2,30	2,85	2,27
Avec l'arabinose, après 25 jours.... ..	0,66	0,73	0,74
Avec le galactose, après 25 jours	1,39	1,51	1,26
Avec le dextrose, après 25 jours.......	3,18	3,46	3,63
— après 35 jours.......	3,41	3,71	3,81

Il restait à s'assurer de la nature des acides, à vérifier que l'hypothèse émise plus haut était vraiment exacte. Pour cela, j'ai séparé ces acides sous forme de sels qui ont été identifiés, par l'ensemble de leurs caractères et surtout par leur composition et leur pouvoir rotatoire, avec ceux obtenus, à partir de mêmes sucres, en utilisant les méthodes ordinaires de la chimie.

Culture au xylose.

Pour rechercher l'acide xylonique formé dans cette culture, je me suis servi d'une combinaison que j'ai déjà eu plusieurs fois l'occasion de signaler (2) : du xylonobromure de cadmium. Cette combinaison est, en effet, très caractéristique ; en outre, elle permet, grâce à sa faible solubilité, d'opérer assez exactement le dosage de l'acide. Voici un exemple de cette recherche : 100 cc. d'une culture de deux semaines (préalablement ramenée au volume primitif d'un quart de litre) furent complètement saturés avec de la potasse étendue, puis additionnés de 1 gr. de bromure de cadmium cristallisé et réduits, après filtration, à 25 cc. Le liquide, mélangé encore tiède avec son volume d'alcool et filtré aussitôt, laissa précipiter, en vingt-quatre heures, 1^{gr},26 de sel double, correspondant à 1^{gr},39 d'acide xylonique pour la totalité de la culture (250 cc.). Le titrage alcalimétrique en avait indiqué 1^{gr},45.

(1) Une partie du sucre a certainement été employée à l'édification des tissus du microbe. Il ne se forme que des traces d'acides volatils.

(2) Le xylose (*Thèse de l'École de pharmacie de Paris*, 1894, et *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 15, p. 592; 1896).

Ce sel double. préparé plus en grand et recristallisé, prése[illegible] bien les caractères du xylonobromure de cadmium ordinaire. Il [illegible] boursoufle considérablement quand on le chauffe, renferme [illegible] quantité théorique de brome (Trouvé : 21.29 0/0 ; calculé p[illegible] $C^5H^9O^6.CdBr + H^2O$, 21.33 0/0) et agit de la même manière [illegible] le plan de la lumière polarisée. Pour déterminer cette action, on [illegible] opéré de la manière suivante

1gr,5 de sel, finement pulvérisé, a été rapidement dissous par agitation dans une quantité suffisante d'acide sulfurique normal pour faire 30 cc. On a examiné ensuite le liquide au polarimètre, dans un tube de 3 décimètres de longueur. Comme une partie de l'acide xylonique mis en liberté dans la solution se transforme peu à peu en lactone, il a fallu multiplier les observations jusqu'à ce que la constance de la déviation indiquât l'équilibre du système dans les conditions de l'expérience. On a ainsi trouvé :

	Avec le xylonobromure.	
	Sel de fermentation.	Sel ordinaire.
Déviation 10 minutes après la diss.........	—0°24′	—0°32
— 15 — —	—0,24	—0,2[illegible]
— 30 — —	—0,04	—0,1[illegible]
— 24 heures — (const.).	+1,22	+1,1[illegible]

(la température étant de + 19-20° pendant l'expérience).

Je me suis assuré d'autre part que le corps réducteur, trouvé dans le bouillon à la fin de la culture, était bien un reste de xylose et non un produit de transformation dû à la bactérie.

Les eaux-mères du xylonobromure ont été pour cela débarrassées de l'excès de cadmium et de brome, par l'action successive de l'hydrogène sulfuré et du carbonate de plomb, et la solution, limpide et presque incolore, concentrée dans le vide à consistance de sirop épais; celui-ci fut alors repris par l'alcool absolu. Après repos et décantation, la liqueur alcoolique, qui renfermait, à des traces près, tout le corps réducteur, fut évaporée; elle donna une masse solide de cristaux qu'il fut facile de reconnaître pour du xylose.

Cultures à l'arabinose, au dextrose et au galactose.

J'ai suivi, pour l'examen de ces cultures, une méthode semblable, en principe, à celle qui vient d'être décrite, c'est-à-dire que j'ai d'abord précipité l'acide organique en l'engageant dans une combinaison appropriée, puis que j'ai extrait et reconnu le reste de sucre contenu dans l'eau-mère. Seulement, comme les combinaisons em-

ployées ici étaient des sels relativement solubles, surtout en présence des autres substances du bouillon, je n'ai pu déterminer, comme avec les cultures au xylose, l'accord entre le poids d'acide isolé et celui titré au tournesol.

Voici le détail de la méthode employée pour l'examen de ces trois cultures. Une quantité notable du bouillon, en général un à deux litres, était séparée des zooglées bactériennes et mise à bouillir pendant un quart d'heure, soit avec du carbonate de calcium, soit, dans le cas du galactose, avec du carbonate de cadmium. Le liquide était ensuite filtré, évaporé dans le vide à consistance de sirop clair, et mélangé peu à peu avec un grand excès d'alcool. Après un repos de 24 heures, l'alcool surnageant, parfaitement limpide, était décanté ; il servait à la recherche du sucre résiduel. Quant au précipité, il était repris par un peu d'eau chaude ; on obtenait une liqueur assez colorée qu'on filtrait, additionnait d'un peu d'alcool et abandonnait à elle-même. Après un à deux jours, tout ce qui pouvait se déposer de sel était cristallisé. Il ne restait qu'à le recueillir, le purifier par de nouvelles cristallisations et l'examiner.

Pour éviter les répétitions, j'ai rassemblé les données numériques relatives à ces sels dans le tableau ci-dessous :

(a) Culture à l'arabinose.

Sel obtenu.

Arabonate de calcium $(C^5H^9O^6)^2Ca + 5H^2O$, avec un rendement de 0gr,50 pour 250 cc. d'une culture de 25 jours.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Eau de cristall. (par chauff. à + 125°)...	19.63	19.56
Calcium	8.73	8.69

Examen polarimétrique. — 1gr,500 de sel finement pulvérisé dans quantité suffisante d'HCl normal pour faire 30 cc.. Longueur du tube, 30 centimètres; température pendant l'observation, + 22° env.

	Sel de fermentation.	Sel ordinaire.
Déviation 10 minutes après la diss.........	— 1°12′	— 1°34′
— 15 — —	— 1,55	— 2,00
— 30 — —	— 2,52	— 2,54
— 24 heures — (const.).	— 5,08	— 5,18

(b) Culture au dextrose.

Sel obtenu.

Gluconate de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + H^2O$ avec un rendement de 2gr,37 pour 250 cc. d'une culture de 25 jours.

Analyse.

Ne perd pas son eau d'hydratation à + 125° (0gr,427 pesaient encore 0gr,426 après 1 h. 1/2 de chauffage).

	Trouvé.	Calculé.
Calcium	8.97	8.93

Pouvoir rotatoire. — 1gr,500 de sel dissout à chaud dans quantité d'eau suffisante pour faire 30 cc. après refroidissement. Longueur du tube, 30 cent.; température de l'observation. + 20°.

	Sel de fermentation.	Sel ordinaire.
Déviation observée	+ 0°56'	+ 0°56'
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	+ 6,13	+ 6,13

(c) Culture au galactose.

Sel obtenu.

Galactonate double de calcium et de cadmium $\left.\begin{matrix}(C^6H^{11}O^7)^2\text{-}Ca \\ (C^6H^{11}O^7)^2\text{-}Cd\end{matrix}\right> 9H^2O$ avec un rendement de 0gr,55 pour 250 cc. d'une culture de 25 jours (1).

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Eau de cristall. (par chauff. à + 110°)	14.74	14.81
Cadmium	10.18	10.21
Calcium	3.79	3.65

Ce sel a été transformé en sel simple de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + 5H^2O$ (calcium trouvé : 7.70 0/0 ; calculé : 7.69 0/0), perdant assez rapidement 4 molécules d'eau par chauffage à + 125° et la cinquième seulement à + 140° avec commencement de décomposition.

Examen polarimétrique du sel de calcium. — 1gr,500 de sel finement pulvérisé dans quantité suffisante d'HCl normal pour faire 30 cc.; longueur du tube, 30 cent.; température pendant l'observation, + 15° environ.

				Sel de fermentation.	Sel ordinaire.
Déviation	10 minutes	après la diss.		— 1°18'	— 1°28'
—	15 —	—		— 1,30	— 1,38
—	30 —	—		— 2,06	— 2,18
—	24 heures	—	(const.).	— 6,00	— 6,00

(1) Le calcium provenait du bouillon. Ce sel double se dépose par refroidissement en petites aiguilles qui, abandonnées au sein de leur eau-mère, se transforment après quelques jours en un second hydrate en cristaux grenus, denses et brillants. C'est ce second hydrate qui a été analysé ici.

Ces résultats établissent nettement que les divers aldoses mis en expérience, aussi bien ceux qui renferment un oxhydrile secondaire attaquable par la bactérie, comme l'arabinose et la dextrose, que ceux qui n'en renferment pas, comme la xylose et la galactose, subissent la même transformation chimique. Ils contrastent, au premier abord, avec la différenciation à laquelle on pouvait peut-être s'attendre; mais, si on considère qu'en général, la transformation de l'aldéhyde en acide dégage plus de chaleur que celle de l'alcool secondaire en cétone, on sera moins surpris de cette uniformité; il apparaîtra même, comme une explication vraisemblable, que la bactérie, placée en présence des différents sucres énumérés, utilise d'abord la réaction la plus remunératrice, c'est-à-dire l'oxydation de leur groupement commun, de leur groupement aldéhydique.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

N° 237. — Synthèse du glycocolle; par M. Paul BOURCET.

L. Harting a décrit (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. **46**, p. 1) le corps

$$\begin{array}{l} C^6H^{12}Az^4\text{-}CH\text{-}CO \\ \quad | \qquad \diagdown | \\ \quad Cl \qquad C^6H^{12}Az^4 \end{array}$$

obtenu en faisant réagir l'éther éthylmonochloracétique sur l'hexaméthylènamine.

J'ai pensé qu'en appliquant à ce corps la méthode générale de préparation des amines indiquée par M. Delépine (*Bull. Soc. Ch.*, 3e sér., t. **13**, p. 356) je pourrais réaliser une synthèse du glycocolle, ainsi que l'explique l'équation

$$C^6H^{12}Az^4\left\langle\begin{array}{l} CH\text{-}CO \\ \quad \diagdown | \\ Cl \quad C^6H^{12}Az^4 \end{array}\right. + 7HCl + 24C^2H^5OH + H^2O$$
$$= 12CH^2(OC^2H^5)^2 + 7AzH^4Cl + CH^2AzH^2\text{-}CO^2H.HCl.$$

L'expérience a confirmé la théorie.

On introduit dans un ballon 10 grammes d'hexamétylènamine bien sèche et un excès d'éther éthylmonochloracétique, 80 grammes environ. Le tout est chauffé au bain d'huile; lorsque la température du mélange est arrivée à 100-105°, il se manifeste une réaction très nette, puis le thermomètre monte rapidement à 130°. On retire alors le ballon et on le laisse refroidir, puis on essore son contenu à la

trompe pour recueillir la majeure partie de l'éther monochlora- tique non utilisé et on lave le résidu jaune clair au benzène ou l'éther anhydre. Le produit blanc ainsi obtenu est desséché et finement pulvérisé.

On en prend 35gr,6 qu'on introduit dans un appareil à reflux avec 120 grammes d'alcool à 90° C. et 80 grammes d'acide chlorhydrique pur. On chauffe légèrement d'abord, de façon à obtenir une liqueur claire, puis on pousse le feu jusqu'à l'ébullition. A ce moment il se forme un abondant précipité blanc de chlorhydrate d'ammoniaque, on chauffe encore quelque temps puis on laisse refroidir. On s'aperçoit qu'il s'est formé deux couches dans le ballon : une couche supérieure constituée par du formal diéthylique $CH^2(OC^2H^5)^2$ et une couche inférieure de chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé et baigné par une solution de chlorhydrate de glycocolle.

On fait bouillir pour chasser le formal, et après refroidissement on sépare le AzH^4Cl à la trompe et on le lave avec le mélange d'alcool, 120 grammes, et de HCl, 80 grammes; le liquide de lavage est réuni à la solution de chlorhydrate de glycocolle obtenue par filtration et on évapore à sec au bain-marie. En reprenant le résidu par l'alcool concentré on dissout le chlorhydrate de glycocolle et très peu de chlorhydrate d'ammoniaque, de sorte qu'en évaporant et reprenant par l'alcool fort plusieurs fois de suite, on finit par obtenir du chlorhydrate de glycocolle presque exempt de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce chlorhydrate est repris par l'eau et on ajoute à la solution maintenue à la température du bain-marie de l'oxyde d'argent humide. Il se forme au bout d'un moment de digestion du chlorure insoluble et du glycocollate d'argent très soluble. On filtre après refroidissement, on précipite la solution par l'hydrogène sulfuré et sépare le sulfure d'argent par le filtre.

La liqueur, décolorée par le noir animal et évaporée, donne du glycocolle cristallisé très blanc qui, à l'analyse, donne les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^5O^2Az$.
Matière, 0gr,180; H^2O, 0gr,107; H	6.5	6.6
Matière, 0gr,180; CO^2, 0gr,211; C	31.96	32.0
Matière, 0gr,215; 32 cc. d'Az à +12° et 752; Az.	18.6	18.6

Ce procédé de préparation du glycocolle donne de bons rendements.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur A. Gautier.)

238. — Sur l'action du bromure d'isobutyle sur l'éther β-naphtylméthylique en présence du chlorure d'aluminium anhydre; par **M. E. CAHEN.**

Cet essai a pour but la substitution d'un radical $CH^3\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2$, un atome d'hydrogène dans le noyau du naphtalène.

L'éther β-naphtylméthylique (néroline)

OCH^3

est dissous dans le sulfure de carbone; on ajoute à peu près la quantité théorique de chlorure d'aluminium et l'on fait couler peu à peu le bromure d'isobutyle dans le mélange porté au début de l'opération à la température de 55°. Dans ces conditions, la réaction est très régulière ; vers la fin de l'opération, on élève la température qui est maintenue à 65° pendant 3 heures.

$$C^{10}H^7OCH^3 + C^4H^9Br = C^{10}H^6C^4H^9OCH^3 + HBr.$$

En employant les proportions suivantes :

Éther β-naphtylméthylique	96gr
Bromure d'isobutyle	100
Chlorure d'aluminium	81
Sulfure de carbone	192

la quantité d'acide bromhydrique dégagé est de 24 gr.

Le produit brut de la réaction est lavé à fond, puis distillé et fractionné sous pression réduite après évaporation du sulfure de carbone.

Il passe trois portions :

	Pression.
A. 160-180°	15mm
B. 180-190°	20
C. 190-200°	20

Les premières portions contiennent de la néroline inattaquée.

Les portions B et C rectifiées ensemble donnent 90 gr. d'un produit huileux passant de 190 à 200° sous 20 mm. et se concrétant par refroidissement.

Ce produit rectifié encore une fois, la majeure partie passe à 188° sous 14 mm. de pression.

Pour obtenir un corps chimiquement pur, il est nécessa d'effectuer un entraînement à la vapeur d'eau, suivi d'une cris-lisation dans l'alcool. On obtient ainsi de fines aiguilles prisma-ques fusibles à 66°. L'analyse élémentaire donne, trouvé : C, 84.; H, 8.80; — calculé : C, 84.10; H, 8.41.

Ce dérivé se décompose difficilement en présence d'une lessi-alcaline bouillante, son étude doit d'ailleurs être continuée, prin-cipalement en ce qui concerne la recherche de la position groupe C^4H^9 dans le noyau, et la possibilité d'une transpositi moléculaire de ses éléments.

N° 239. — Action du chloranile sur la pyridine; par M. H. IMBERT.

Si dans la pyridine on ajoute sans précaution du chloranile fine-ment pulvérisé, le liquide brunit en même temps que la températur s'élève fortement, au point qu'une partie du chloranile peut êtr subitement volatilisée. En opérant en solution alcoolique, la réactio est beaucoup moins vive. On peut dissoudre $31^{gr},6$ (2 mol.) pyridine dans 150 à 200 cc. d'alcool à 90°; ajouter par petites por-tions $49^{gr},2$ (1 mol.) de chloranile, et maintenir au bain-marie ave un réfrigérent à reflux pendant huit à dix heures.

Le liquide devient rouge-brun très foncé, et par refroidissemen donne naissance à des cristaux. Ceux-ci, essorés à la trompe, lavé rapidement à l'alcool froid, sont redissous dans l'eau bouillante, et par refroidissement se déposent sous forme de fines aiguilles d'un beau jaune d'or, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, beaucoup plus solubles dans ces véhicules bouillants.

A l'analyse le produit a donné : C, 61.45; H, 4.50; Az, 9.23 0/0. Cette composition centésimale correspond à la formule suivante :

```
                         O
                         ‖
         CH              C              CH
      HC/  \C——C/   \C——C/  \CH
      HC\  /C——C\   /C——C\  /CH    + 3H²O
         Az              C              Az
                         ‖
                         O
```

pour laquelle la théorie exigerait : C, 61.53; H, 3.84; Az, 8.97 0/0.

Soumis à la température de 105°, ce corps ne subit aucune perte. Il donne de la pyridine à la distillation.

La solution aqueuse, traitée par quelques gouttes d'une solution endue de Fe^2Cl^6 produit une coloration intense rouge-brun. Le rps se dissout facilement dans les acides chlorhydrique et azo-que, surtout à chaud; il ne constitue, d'ailleurs, qu'une faible rtie des produits de la réaction. La solution alcoolique rouge-un évaporée ne donne qu'un résidu incristallisable, très soluble ns l'eau et très déliquescent, qui n'a pas été étudié. Cette lution alcoolique, traitée par l'éther, laisse déposer d'ailleurs le ême produit liquide.

N° 240. — Sur l'essence de thym; par M. H. LABBÉ.

Il existe un seul travail récent sur l'essence de thym, celui de IM. Schimmel et Cie (*Ber.*, octobre 1894). Dans cette note, IM. Schimmel estiment avoir trouvé par le fractionnement de essence une certaine quantité de pinène, un peu de bornéol et un utre alcool qu'ils ont pensé être du linalol sans pouvoir le carac-ériser d'une façon sûre.

Ayant eu l'occasion de procéder à l'extraction du thymol de 'essence, j'ai pensé intéressant de reprendre en même temps, l'une façon complète et approfondie, l'étude d'une essence aussi épandue et aussi utilisée dans l'industrie.

I. — 500 gr. d'essence traités par la potasse aqueuse m'ont fourni environ 160 gr. de thymol, ce qui correspond à 30 0/0 du poids de l'huile.

II. — Le mélange des produits insolubles dans la potasse a été lavé, séché et rectifié.

Après six rectifications successives dont les trois dernières ont été effectuées avec une colonne Lebel à 5 boules, le produit s'est trouvé partagé en cinq portions différentes :

Produit 155-158°	83gr	environ
— 165-169°	67	—
— 174-177°	70	—
— 180-184°	30	—
— 195-200°	15	—
— 200-215°	28	—
— 230-250° et au-dessus	Résidu	

L'étude des portions ainsi fractionnées a été reprise méthodiquement.

a) Portion 155-158°. Cette portion ne présente aucun des carac-

tères du pinène ; traitée par HCl elle ne donne pas de chlorh… cristallisé, mais brunit fortement avec décomposition. El… douée d'une odeur spéciale et présente une grande solubilité … l'alcool.

Dans le but de différencier cet hydrocarbure du pinène, j'a… son nitrosochlorure par la méthode au nitrite d'amyle : on mél… en refroidissant fortement 6 cc. du produit avec 6 cc. de n… d'amyle et 6 cc. d'acide acétique cristallisable et, d'autre part, … de HCl concentré avec 6 cc. d'acide acétique. Le second méla… est versé goutte à goutte dans le premier. Le nitrosochlorure … précipite sous forme de cristaux blancs ; on étend d'alcool mét… lique, filtre rapidement, dissout les cristaux dans le chloroform… reprécipite par l'alcool méthylique ; on obtient ainsi de … prismes blancs fondant exactement à 106°,5, point de fusion d… rent de celui du nitrosochlorure de pinène. La fraude de l'ess… de thym au moyen de l'essence de térébenthine est du reste … connue pour que l'on puisse penser que l'échantillon examiné … MM. Schimmel et C[ie] contenait du pinène qui y avait été intro… artificiellement.

b) La deuxième portion a un point d'ébullition coïncidant a… celui du menthène. Il était intéressant d'identifier ces deux pr… duits, le menthène ayant été nettement caractérisé dans un nom… restreint d'essences. Pour cela, le nitrosochlorure a été fait par … méthode décrite plus haut ; on l'obtient sous forme de petits p… mes blancs soyeux fondant à 113-113°,5, ce qui correspond ex… tement au point de fusion du nitrosochlorure de menthène.

Pour achever l'identification, l'oxydation permanganique a … faite dans les conditions suivantes : 10 gr. d'hydrocarbure ont … mélangés peu à peu avec une solution de 8 gr. de MnO^4K da… 200 gr. d'eau additionnée de 2 gr. de potasse caustique. On chau… à 50-60° et on laisse agir 12 h. On extrait à l'éther, on obti… ainsi un hydrocarbure bouillant à 175° qui n'est autre que … cymène. Or, dans les mêmes conditions le menthène donne aus… exclusivement du cymène.

En poussant plus loin l'oxydation, on a obtenu de l'acide té… phtalique, dernier produit d'oxydation du cymène.

c) La portion suivante présente une odeur caractéristique … cymène ; par oxydation au bichromate, elle a bien fourni de l'aci… téréphtalique. Elle est donc constituée par du cymène.

d) La portion 180-184° possède la même odeur de cymène e… donne les mêmes produits d'oxydation. Il paraît probable que les

x dernières portions contiennent un mélange inséparable par ctionnement des divers cymènes qui bouillent de 174 à 184°.

) La portion 195-200° présente une odeur analogue à celle du alol, souillée d'une odeur fade.

Pour la caractériser d'une façon certaine j'ai eu recours à la thode de transformation en géraniol par l'anhydride acétique nplétée par la formation d'un dérivé caractéristique du géraniol jà décrit dans un précédent travail (1). Pour cela, on chauffe à 0° en tube scellé le liquide contenant le linalol avec volume al d'anhydride acétique. On lave le produit de la réaction à l'eau, x alcalis et on fractionne. On obtient ainsi une petite quantité de raniol que l'on chauffe avec poids égal d'anhydride phtalique en lution benzénique pendant 1 h. au réfrigérant ascendant. On rifie le géranyl-phtalate et on fait son dérivé argentique. Ce érivé a donné le point de fusion 133°, caractéristique du géraniol.

f) Portion 200-215°. Dans l'impossibilité de purifier suffisamment e produit pour obtenir des cristaux de bornéol, qui seuls pouraient caractériser avec certitude la substance, j'ai suivi la méiode indiquée par MM. Schimmel et Cie et constaté sa transforiation en camphre au moyen de l'oxydation au bichromate.

Enfin les produits supérieurs contenaient une très petite proporion d'un phénol (carvacrol) échappé à l'action de l'alcali aqueux. e résidu, sans intérêt et très peu important, n'a pas été étudié.

En résumé, on peut donner de la façon suivante le dosage quanitatif moyen d'une essence de thym :

Thymol	30 %
Hydrocarbure 156-158°	17
Menthène	15
Cymène	21
Linalol	5
Bornéol	8
Résidu	4

Il était donc, comme on voit, d'une pratique mauvaise, d'estimer les essences de thym uniquement à leur teneur en phénols, des produits tels que le linalol à odeur suave et forte et le bornéol, contribuant singulièrement à modifier et à renforcer le parfum de l'huile essentielle.

(1) FLATAU et LABBÉ [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **20**, p. 83].

N° 241. — Sur un procédé de séparation du citronnel et du citral; par MM. J. FLATAU et H. LABBÉ.

Dans les diverses essences d'andropogon et dans celle de le grass, on a trouvé jusqu'ici deux aldéhydes distinctes : le ou géranial correspondant au géraniol de formule $C^{10}H^{18}O$, citronnellal $C^{10}H^{18}O$, correspondant au citronnellol.

Ces aldéhydes peuvent s'obtenir synthétiquement par oxyd des alcools correspondants, mais cette méthode est délicate, de faibles rendements et n'offre aucun caractère industriel seule source pratique de ces produits réside dans les essences ils se trouvent le plus ordinairement mélangés.

Leur extraction se pratiquait jusqu'à maintenant par l'inter diaire de leurs combinaisons bisulfitiques qu'on parvenait, plu moins, par expression, à purifier des produits étrangers.

Au point de vue de leur différentiation scientifique, une méthode, celle de Doebner, était connue; mais cette méthode, sistant à faire les acides citryl et citronnellyl-β-naphto-cinchon ques, de points de fusion différents, est d'une application extrê ment délicate, purement limitée à l'analyse qualitative, et ne p constituer un procédé de séparation pratique.

Nous avons cherché et réalisé une méthode de séparation deux aldéhydes qui puisse constituer aussi un bon procédé d'e traction du citronnellal des essences où il se trouve contenu majeure quantité.

I. — Nous avons d'abord, au début de ces recherches, prépar l'état de pureté parfaite les deux combinaisons bisulfitiques de aldéhydes.

a) Pour réaliser, avec un excellent rendement, la combinaison citronnellal, on agite, pendant 2 à 3 heures, volume égal de l'ald hyde à purifier et d'une solution de bisulfite saturée avec le tiers du volume d'éther ordinaire, en ayant soin d'empêcher tout échau fement de la masse. On laisse reposer 24 heures. La masse es essorée, séchée sur plaque poreuse et la poudre mise en digestion dans l'alcool absolu, ce qui lui enlève les traces d'eau et d'impu retés solubles; on jette sur filtre, on lave encore à l'alcool absolu on sèche la poudre dans le vide. Elle donne à l'analyse les résul tats suivants, calculé pour $C^{10}H^{19}O^{4}NaS$: Na, 8.84 — trouvé Na, 8.91.

C'est une poudre blanche amorphe, assez facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

b) Citryl-sulfite de sodium. Le sel, préparé et purifié par les

mes moyens que le précédent, donne à l'analyse les chiffres vants, calculé pour $C^{10}H^{17}O^4NaS$: Na, 8.98 — trouvé : Na, 9.09.

I. — Si on traite la solution aqueuse de ces sels par une solution chlorure de baryum, le citryl-sulfite ne donne rien, mais le ronnellyl-sulfite se précipite quantitativement sous forme d'un l blanc, que l'analyse révèle comme du citronnellyl-sulfite de Ba. ıns cette réaction, le radical citryl-sulfitique fonctionne comme ı véritable acide permettant au Ba de substituer le sodium. Ce l, en effet, lavé et séché dans le vide à poids constant après gestion dans l'alcool à froid, a donné les chiffres suivants; calculé ›ur $C^{20}H^{38}O^8S^2Ba$: Ba, 22.57; S, 10.54 — trouvé : Ba, 22.36; , 10.82.

C'est une poudre blanche insoluble dans l'alcool, l'éther, le ənzène, la ligroïne à chaud. A froid elle est insoluble dans l'eau. 'eau bouillante la décompose partiellement.

La régénération du citronnellal de ce composé par les moyens ɪdinaires est presque impossible. Les acides étendus, les alcalis ə décomposent à peine. La vapeur d'eau bouillante le décompose ›artiellement, mais l'aldéhyde entraînée possède une odeur sulureuse désagréable qui ne permet pas d'utiliser ce procédé. La ›eule méthode qui réussisse est la saponification alcoolique. On lélaye le sel amorphe de baryum avec quantité convenable de ɔotasse alcoolique à 10 0/0, on remue le mélange, on filtre pour séparer du sel de Ba insoluble, on fait passer dans la solution un courant de CO^2 pour se débarrasser de l'excès d'alcali, on filtre à nouveau, on précipite par l'eau, lave et reprend par l'éther; on purifie par distillation fractionnée. Cette méthode est d'ailleurs délicate dans son application à cause de l'extrême altérabilité du composé.

Si on a opéré sur un mélange de citronnellal et de citral, comme cela se présente pour les essences, on peut régénérer le citral des eaux mères de la combinaison barytique, par les procédés ordinaires de saponification.

Cette méthode nous a permis de trouver et de doser, dans diverses essences, de petites quantités de citronnellal qui n'avaient pu être décelées jusqu'ici.

C'est ainsi que, d'une part, on peut, par ce procédé, doser et extraire jusqu'à 40 0/0 de l'aldéhyde dans l'essence de citronnelle et que, d'une autre, on a décelé et dosé jusqu'à 5 et 6 0/0 de citronnellal dans les essences de lemon-grass, d'où l'on extrait la totalité du citral employé dans le commerce ou servant de matière première à la fabrication de l'ionone.

N° 242. — Sur un nouveau principe cristallisé retiré de la grande absinthe; par MM. ADRIAN et A. TRILLA[T]

Ce nouveau produit a été trouvé dans le cours de la préparat[ion] de l'absinthine, dans les résidus abandonnés par l'extrait alco[o]lique de l'*Arthemisia absinthium*, la grande absinthe.

Si, après avoir évaporé l'extrait alcoolique de la plante, on le d[é]barrasse de l'absinthine, on obtient un extrait pâteux, de coul[eur] jaunâtre, qui, traité par l'alcool amylique, abandonne une sub[s]tance qui colore le dissolvant en jaune et cristallise au bout [de] deux à trois jours sous forme de belles aiguilles prismatiqu[es] jaune paille, conservant indéfiniment cette coloration après un gra[nd] nombre de cristallisations.

Ce corps se distingue immédiatement de l'absinthine par sa co[u]leur, sa forme cristalline et surtout sa saveur exempte d'amertum[e]. Il ne possède aucune action physiologique.

Nous avons cherché à en établir la formule par la combustion [et] par la détermination du poids moléculaire.

Analyse.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone...........	63.10	62.70	42.90
Hydrogène.........	5.10	5.14	5.12
Oxygène (par diff.)..	31.80	32.16	31.98

La recherche de l'azote a conduit à un résultat négatif.

Poids moléculaire par la méthode cryoscopique.—La substan[ce] étant peu soluble dans l'acide acétique, on a employé le bromo[-] forme :

Poids de la substance...........	0.9784
Bromoforme..............................	78.1
K..	144
Abaissement..............................	0.18

d'où

$$M = 144 \times \frac{0.9784 \times 100}{78.1 \times 0.18} = 1002.$$

d'où l'on déduit la composition suivante :

Carbone..............	629 ‰	soit en atomes	52.4
Hydrogène............	51.2	—	51.2
Oxygène..............	319.8	—	20.0

La formule $C^{53}H^{51}O^{20}$ donne 63.1 0/0 de carbone et 5.06 0/0

d'hydrogène; poids moléculaire 1007. La formule $C^{52}H^{51}O^{20}$ donne 62.7 0/0 de carbone et 5.13 0/0 d'hydrogène; poids moléculaire 995.

Il est difficile de trancher entre C^{52} et C^{53}, étant donné le poids moléculaire élevé et le peu d'écart des chiffres.

Point de fusion. — Le point de fusion très différent de ceux qui ont été donnés pour l'absinthine est de 165°.

Propriétés. — La substance est insoluble dans l'eau; elle est soluble surtout à chaud dans l'alcool amylique, le chloroforme, l'acétone, le benzène. Elle est insoluble dans l'éther.

Les acides étendus ne la dissolvent pas. Les acides concentrés la dissolvent à froid; par addition d'eau on précipite sous forme de houppes cristallines une matière blanche, mais qui, une fois isolée, a pu être identifiée avec la matière première. A chaud les acides concentrés provoquent une décomposition et la précipitation par addition d'eau ne se produit plus.

Les alcalis étendus n'ont aucune action sur la combinaison : à l'ébullition les alcalis concentrés finissent par la résinifier et se colorent en jaune.

La solution acétique donne avec le brome un composé instable; le perchlorure de fer fournit un abondant précipité noir, tandis que l'iode dans la solution d'iodure de potassium donne un magnifique précipité bleu indigo caractéristique.

L'oxydation par le bichromate de potasse ou le bioxyde de plomb en solution acétique n'a donné aucune transformation. Il en a été de même de la réduction par l'hydrogène naissant.

La liqueur de Fehling n'a subi aucune réduction, même après une demi-heure d'ébullition.

Par la distillation sur la chaux, nous avons obtenu des homologues de l'acide phénique.

Action de l'anhydride acétique. — En chauffant la substance pendant 5 à 6 heures avec l'anhydride acétique, nous avons pu la transformer en produit blanc, cristallisé en feuilles. Les résultats fournis par l'analyse ont été les suivants :

Carbone	61.63
Hydrogène	5.29
Oxygène (par diff.)	33.08

Le point de fusion a été de 162-163°.

Malgré le peu d'écart entre les chiffres d'analyse et les points de fusion, le produit obtenu par l'anhydride acétique est bien différent de la substance première. On peut le constater par l'examen de la forme cristalline et surtout par les réactions colorées obtenues

par le perchlorure de fer et l'iode, différentes de celles qui sont fournies par le corps jaune.

Relativement à la constitution de la substance retirée de l'*Arthemisia absinthium*, les diverses propriétés que nous avons signalées permettent de la classer dans la série des corps indifférents; elle contient au moins un noyau aromatique (régénération des dérivés phénoliques), et sa molécule semble susceptible d'une condensation interne (action de l'anhydride acétique).

Ce corps pouvant se rencontrer dans d'autres plantes, nous avons cherché à préciser autant que possible ses propriétés physiques et chimiques.

Dans le cours de la préparation de cette nouvelle combinaison nous avons été amenés à examiner l'absinthine retirée de l'extrait alcoolique de l'*Artemisia absinthium*. Cette absinthine obtenue par des procédés d'extraction différents de ceux généralemnnt suivis possède des propriétés également différentes de l'absinthine décrite par les auteurs.

Nous avons entrepris un travail afin de rechercher s'il n'existait pas une deuxième absinthine. Ce travail fera l'objet d'une note ultérieure.

N° 243. — De l'acidité urinaire; par MM. H. IMBERT et A. ASTRUC.

Une discussion s'est élevée à propos de l'acidité urinaire entre MM. Denigès, Lépinois et Lepierre. Ce dernier nous a fait l'honneur de rappeler nos expériences sur le dosage acidimétrique de l'acide phosphorique et des phosphates.

Nos premiers résultats nous avaient permis de présenter à la Société de biologie dans la séance du 15 mai 1897 une « Note pour servir à l'interprétation de l'acidité urinaire ».

Ce travail, un peu hâtif, a été, depuis lors, complété par l'un de nous, et nous désirerions appeler l'attention, sur une remarque qui a été faite, de façon à apporter un nouvel argument dans la discussion.

Nous ne rappellerons point le procédé de dosage acidimétrique que nous avons préconisé et publié à la *Société de Biologie* (1) et dans le *Journal de Pharmacie et de chimie* (2).

Nous nous contenterons d'indiquer les résultats obtenus lorsque,

(1) Séance du 15 mai 1897.

(2) Avril 1898.

partant d'une solution de phosphate monocalcique, on effectue le dosage acidimétrique en présence de chlorure de baryum.

Nous avons trouvé qu'une molécule d'acide phosphorique exigeait 1,78 à 1,80 mol. de soude pour la saturation.

En opérant en présence de chlorure de calcium, la quantité de soude exigée par une molécule d'acide phosphorique a varié de 1,94 à 1,97 mol.

Dans ces dernières conditions, c'est-à-dire en présence de $CaCl^2$, un mélange de phosphate monoammonique, monosodique et monocalcique, demande 1,98 mol. d'alcali pour 1 molécule d'acide phosphorique.

On voit donc qu'avec $CaCl^2$ le phosphate monocalcique est titré beaucoup plus exactement qu'avec $BaCl^2$.

Aussi avons-nous donné la préférence à l'emploi du premier sel dans le cas particulier de l'acidité urinaire.

Quant aux conclusions de M. Lepierre sur l'*acidité absolue* des urines, nous partageons entièrement sa manière de voir, puisqu'elles sont identiques à celles que l'un de nous a établies dans une thèse soutenue devant l'Ecole de pharmacie de Montpellier le 15 janvier 1898.

N° 244. — Recherche et dosage de la gélatine dans les gommes et substances alimentaires; par M. A. TRILLAT.

La remarquable propriété de la formaldéhyde d'insolubiliser les matières albuminoïdes non coagulables par la chaleur, que j'ai déjà plusieurs fois signalée (1), peut être utilisée à la recherche et au dosage de la gélatine.

La gélatine est, en effet, employée par fraude dans un grand nombre de cas.

C'est ainsi que les gelées de fruits contiennent souvent une proportion importante de gélatine quand elles ne sont pas uniquement composées de ce produit.

La gomme du commerce en renferme souvent : les bonbons contiennent quelquefois de 5 à 50 0/0 de gélatine.

On a signalé dernièrement l'emploi de la gélatine dans le but de donner plus de consistance à la crème. Il arrive fréquemment, et principalement en été, que la crème est additionnée de gélatine pour lui donner de la fermeté et une apparence de richesse.

Enfin, d'après M. Onfroy (2), le chocolat lui-même n'échapperait

(1) *Comptes rendus*, 30 mai 1892; *La formaldéhyde*, 1896, p. 58. Carré, éditeur.

(2) *Ann. de Chimie analytique*, 1898.

pas à la fraude. Une petite quantité de gélatine permet d'ajouter une grande quantité d'eau. On peut, en effet, s'assurer qu'avec 5 0/0 de gélatine il est facile d'introduire jusqu'à 50 0/0 d'eau sans en changer aucunement l'aspect.

Les procédés employés jusqu'à ce jour pour le dosage de la gélatine sont empiriques et ne donnent qu'une approximation grossière de la quantité de gélatine introduite dans certains produits. En particulier, la détermination de la gélatine dans un mélange par le simple dosage de l'azote conduit à des résultats erronés.

L'insolubilisation de la gélatine par la formaldéhyde peut certainement être appliquée à tous ces cas en changeant, bien entendu, le mode opératoire selon les circonstances.

Je me suis borné à appliquer la méthode à la recherche de la gélatine dans les gommes.

Pour rechercher et doser la gélatine dans la gomme arabique, on peut procéder de la manière suivante :

On dissout quelques grammes de la substance dans de l'eau et on sépare, s'il y a lieu, soit par filtration, soit par décantation, les parties insolubles. Le liquide est évaporé et, une fois qu'il est à consistance sirupeuse, on y ajoute environ 1 cc. d'aldéhyde formique du commerce; on continue à évaporer jusqu'à consistance pâteuse. Le résidu est repris par l'eau bouillante, qui dissout la gomme restée inattaquée, ainsi que les autres produits solubles. La présence de la gélatine se manifeste par un abondant dépôt de matière d'aspect corné qui est formé par de la gélatine insolubilisée. Pour en évaluer le poids, il faut enlever la gomme et les matières solubles retenues mécaniquement par le dépôt gélatiniforme. La filtration étant très longue, il est préférable de laisser décanter le liquide dans une éprouvette allongée. Au bout de 24 heures, le dépôt est complet; le liquide, clair ou d'aspect légèrement opalescent, est décanté, et on lave à l'eau bouillante la gélatine insolubilisée et préalablement broyée, jusqu'à ce que les réactifs appropriés indiquent qu'elle ne renferme plus ni gomme ni aucun des produits qui l'accompagnaient. Le précipité est finalement séché au bain-marie et pesé.

Comme exemple, j'ai appliqué la méthode à deux mélanges de gomme, de sucre et de gélatine. Le premier contenait 25 gr. de gélatine, 20 gr. de gomme, 10 gr. de sucre; le mélange était dissous dans 500 cc. d'eau, et j'ai opéré sur 50 cc. de cette dissolution. La gélatine a pu être isolée avec une approximation de 1 0/0.

Dans un autre cas, le mélange contenait 2 gr. de gomme, 5 gr. de gélatine et la même quantité de sucre. La gélatine a été isolée avec une erreur de 0.5 0/0.

La méthode, comme on le voit, est suffisamment exacte pour les cas signalés, et la présence du sucre ne modifie pas les résultats. Il n'y a pas lieu de tenir compte de l'augmentation du poids de la gélatine par la fixation de la formaldéhyde, celle-ci passant presque intégralement dans les eaux, ce que j'ai vérifié par l'analyse. Comme je l'ai fait remarquer, ce fait est la conséquence de la différence considérable des poids moléculaires entre les matières albuminoïdes et la formaldéhyde.

Pour reconnaître la gélatine dans les gelées du commerce, on suit une marche analogue : le procédé permet de différencier facilement les gelées artificielles des gelées naturelles.

Pour doser la gélatine en présence de l'albumine ou des mélanges qui peuvent en contenir, on commence par séparer l'albumine par la coagulation à la chaleur.

Les matières insolubilisées ne sont attaquées ni par les alcools, ni par les acides étendus; leur insolubilité dans tous les liquides neutres est complète.

La séparation des matières albuminoïdes par la formaldéhyde semble pouvoir être applicable à un grand nombre de cas.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques; BERTHELOT (*C. R.*, t. **127**, p. **143**; 18.7.98). — Il existe une différence fondamentale entre les réactions photochimiques endothermiques transformant l'énergie lumineuse en énergie chimique et les réactions exothermiques dans lesquelles l'énergie lumineuse joue simplement le rôle de déterminant auxiliaire, le travail principal étant accompli par des énergies purement chimiques. L'auteur exécute ses expériences à la temp. ordinaire, à la lumière solaire directe, à la lumière diffuse, à l'obscurité.

I. *Acide azotique.* — On scelle à la lampe un tube contenant une ampoule pleine de ce liquide et on y fait le vide. Au soleil (2 h. 30′), on obtient les 12 centièmes de gaz oxygène répondant à la transformation $2AzO^3H = 2AzO^2 + O + H^2O$; au bout de 28 jours, on obtient 42 centièmes; pas d'azote ni de Az^2O. Cette réaction est

endothermique; les effets de la lumière sont ici comparables à ceux de la chaleur, mais produits à une temp. plus basse. AzO^3H étendu de plusieurs fois son volume d'eau n'est pas décomposé par la lumière. L'acide ordinaire des laboratoires $AzO^3H + 2.5H^2O$ n'est pas davantage décomposé. Pour définir l'action des diverses radiations, on met le tube dans un autre tube contenant de la vapeur nitreuse sur 2 mill. environ d'épaisseur et on expose au soleil. Il n'y a pas eu d'action décomposante plus notable dans ce cas. Le tube étant entouré de benzène, on trouve que celui-ci a transmis les rayons efficaces à peu près comme l'air lui-même. Le tube étant entouré d'une solution de $K^2Cr^2O^7$, il n'y a pas eu d'action décomposante. Le tube, étant entouré de sulfate de cuivre ammoniacal, a fourni une décomposition à peine plus faible que dans l'air. Donc, la décomposition de AzO^3H est produite principalement par les radiations dites *chimiques*.

II. *Acide iodique.* — I^2O^5 et IO^3H se conservent sans altération à la lumière diffuse et à la temp. ordinaire. A la lumière solaire directe, il y a décomposition lente dans un tube vide aussi bien que dans un tube plein d'air. De l'iode apparaît et il se fait de petites doses d'oxygène représentant un centième environ de la matière décomposée en un mois; on a :

		Cal
I^2O^5 sol. $= O^5 + I^2$ gaz	....	$-61,6$
$+ I^2$ sol	....	-48
$2IO^3H$ sol. $= O^6 + H^2O + I^2$ sol	....	$-41,8$
$+ I^2$ gaz	....	$-55,4$

Or, l'iode ne se combine pas directement à l'oxygène sous l'influence d'une élévation de temp., même en un vase clos et au bout de longtemps; voici donc une réaction exothermique qu'une simple élévation de temp. n'effectue pas. Les deux anhydrides et les deux acides azotique et iodique sont décomposés par la lumière; leurs décompositions se distinguent parce que l'ac. iodique reproduit ses éléments I et O, alors que l'ac. nitrique donne AzO^2 et O.

III. *Acide iodhydrique.* — L'union de I gaz + H est à la limite des phénomènes exothermiques et endothermiques; pour I solide, on aurait HI gaz $=$ H + I sol. $= +6^{Cal},4$. A l'obscurité, la décomposition de HI gazeux est nulle; à la lumière diffuse (2 mois 1/2), très faible décomposition; après 2 heures d'insolation, décomposition de 3 0/0 environ.

Au bout de 22 jours d'exposition à la lumière solaire, agissant par intermittence, il y a eu décomposition du quart du gaz. Un

atre tube, au bout de 52 jours d'exposition à la lumière, comme ans l'essai précédent, ne contenait plus guère que de l'hydrogène t de l'iode cristallisé. L'expérience prouve, conformément aux nciennes recherches de M. Lemoine, que les radiations efficaces our décomposer HI sont surtout comprises dans le bleu et le violet. La décomposition de HI par la lumière se distingue de celle produite par la chaleur, parce qu'elle a lieu à la température ordinaire d'une part, et que, de plus, elle ne paraît accompagnée d'aucun équilibre, l'iode ne se combinant pas à l'hydrogène sous son influence ; il faut aussi remarquer que cette décomposition débute a froid par la formation d'un periodure d'hydrogène qui ne constitue qu'un intermédiaire.

IV. *Acide bromhydrique.* — Au soleil et pendant 4 mois, HBr gazeux ne s'est pas décomposé.

V. *Mélanges gazeux divers.* — 1° $CO^2 + 2H^2$, 1 mois 1/2 au soleil, résultat négatif; 2° $CO^2 + 2H^2$, gaz humides, pas d'action ; 3° $CO + 2H^2$, réaction nulle ; 4° $SO^2 + 3H^2$, réaction nulle; 5° $H + AzO^3H$, 19 jours au soleil; H se retrouve en totalité, malgré le dégagement d'oxygène produit par la décomposition de AzO^3H; 6° $CO + 8O^2$ secs, pas d'action au bout d'un mois au soleil.

VI. *Action de la lumière sur divers oxydes et sels métalliques.* — HgO jaune sec noircit par places au soleil et dégage des traces d'oxygène ; humide, il fournit une décomposition plus avancée. HgO rouge sec dégage plus d'oxygène dans le même temps que HgO jaune ; mouillé, il fournit également plus d'oxygène que HgO jaune mouillé. Hg^2O noir ne dégage pas de gaz. PbO^2, Ag^2O sec et humide ne sont pas altérés par le soleil. $HgCl^2$, $HgBr^2$, HgI^2 sec et humide, demeurent inaltérés. AgCl sec noircit à la lumière en dégageant du chlore gazeux ; celui-ci ne représente qu'une fraction du chlore réellement mis en liberté, car ce gaz tend à se recombiner tant avec l'argent qu'avec le sous-chlorure. Placé sous une couche d'eau dans un tube scellé et exposé au soleil, AgCl se décompose également ; on ne retrouve pas de chlore libre, mais $HCl + O$; cette réaction est endothermique et réversible sous l'influence du temps, l'argent étant susceptible d'être attaqué peu à peu par la réaction simultanée de l'oxygène et de HCl. — L'auteur conclut de ses recherches que la mesure des énergies lumineuses transformables en énergies chimiques doit être obtenue par l'étude des réactions endothermiques ; ce qui exclut les phénomènes d'oxydation ou de combinaison susceptibles de dégager de la chaleur.

Ces réactions ne doivent être réversibles, ni sous l'influence de lumière, ni sous l'influence seule des affinités chimiques, agissant à la temp. ordinaire; tel est le cas de Cl séparé de AgCl sous l'influence de la lumière, le chlore tendant à se recombiner continuellement à l'argent. Au contraire, on pourra employer la décomposition de IO^3H en iode et oxygène, celle de HgO, celle de AzO^4. Cette mesure s'applique seulement à l'effet des radiations absorbables par le corps décomposé, radiations variables suivant la substance mise en expérience. G. ANDRÉ.

Sur la décomposition de l'acide azotique par la chaleur, à des températures peu élevées; BERTHELOT (*C. R.*, t. 127, p. 85; 11.7.98). — Ces expériences ont été effectuées à l'obscurité. AzO^3H ne se décompose pas dans ces conditions à la temp. ordinaire, même au bout de 2 mois, *dans le vide*. A 100°, dans le vide et à l'obscurité, il se fait du peroxyde d'azote et de l'oxygène. La décomposition s'accroît avec le temps, mais lentement. Avec de l'acide hydraté (D = 1.333), la décomposition à 100° est très faible. D'ailleurs, cette décomposition est toujours limitée, même avec AzO^3H pur, car il se produit de l'eau : cette décomposition de AzO^3H pur par la chaleur n'est pas une simple dissociation réversible par refroidissement. Si on envisage ces réactions au point de vue thermique, on a les résultats suivants :

(1) $$2AzO^3H \text{ liq.} = 2AzO^2 \text{ liq.} + O + H^2O \text{ liq.} = -9^{Cal}.$$

A 100°, cette absorption de chaleur s'élèverait à un chiffre voisin de -29^{Cal} (tous les corps étant gazeux, on aurait -25^{Cal} environ). Il faut rectifier ces chiffres en tenant compte des particularités suivantes qui ont trait aux actions secondaires exercées par l'eau et par AzO^2 sur l'excès de AzO^3H indécomposé; en effet, 1 mol. H^2O agissant sur un grand excès d'ac. azotique dégage $+4^{Cal},5$, de même : AzO^2 liq. $+ 22,3H^2O$ (à 11°,8) dégage $+2^{Cal},7$. Par suite, la transformation (1) n'absorberait plus que $-1^{Cal},8$ à la temp. ordinaire. C'est là une valeur extrême, une portion de AzO^2 demeurant gazeuse dans les tubes. L'écart serait bien plus grand pour une réaction semblable qui s'accomplirait avec l'acide étendu, la chaleur de formation de l'acide azotique sous cet état surpassant celle de $2AzO^3H$ de $7^{Cal},2 \times 2$. La décomposition de l'acide étendu demeure endothermique et elle absorberait bien plus de chaleur que celle de l'acide pur. L'hydratation accroît donc la stabilité de l'ac. azotique. G. ANDRÉ.

Sur la réaction entre l'hydrogène libre et l'acide azotique; ERTHELOT (*C. R.*, t. **127**, p. 27; 4.7.98). — L'hydrogène et ac. azotique pur n'exercent aucune action réciproque, ni à froid, i à 100°. Il n'y a pas eu d'action pendant 13 jours à la lumière olaire à la temp. ordinaire; le résultat a été également négatif, à obscurité, à 100° pendant 1 heure et même pendant 20 heures. a production d'oxygène, aux dépens de AzO^3H pur, a lieu à 100°; elle n'a pas lieu à l'obscurité à la temp. ambiante, mais elle a lieu à la lumière. G. ANDRÉ.

Sur les oxydes de sodium; de FORCRAND (*C. R.*, t. **127**, p. 364; 22.8.98). — On fait fondre 20 gr. environ de sodium dans une cornue tubulée adaptée à un grand ballon tubulé refroidi et on fait passer dans l'appareil un courant lent d'air sec privé de CO^2. Un peu au-dessus de son point de fusion, le sodium se recouvre, sans s'enflammer, d'une couche grise formant des arborescences volumineuses; en prolongeant l'expérience, la matière grise s'enflamme dans le courant d'air; il se produit des vapeurs blanches difficilement condensables, puis la matière grise se transforme en une substance jaunâtre, poreuse, blanche après refroidissement. La matière grise du début est un sous-oxyde Na^3O mêlé soit de Na, soit de Na^2O ou de Na^2O^2. La matière blanche condensée dans le ballon est très légère, très avide d'eau; c'est du bioxyde Na^2O^2. La matière blanche qui tapisse l'intérieur du col et le dôme de la cornue est également très hygrométrique, elle fixe de l'eau pendant les manipulations; c'est encore du bioxyde de sodium. La matière légèrement jaunâtre qui reste dans la cornue est assez abondante; c'est un mélange, en proportions variables, de protoxyde et de bioxyde. G. ANDRÉ.

Etude thermique du sous-oxyde et du bioxyde de sodium; de FORCRAND (*C. R.*, t. **127**, p. 514; 10.18.98). — Le sous-oxyde Na^3O se détruit violemment au contact de l'eau en donnant de la soude et de l'hydrogène. L'auteur a trouvé :

Na^3 sol. + O gaz = Na^3O sol.................... $+101^{Cal},57$

Le bioxyde Na^2O^2 ne peut être dissous directement dans l'eau du calorimètre, une partie de l'oxygène formé dans la réaction $Na^2O^2 + H^2O = 2NaOH + O$ ne se dégageant que très lentement. On a dissous ce corps dans HCl étendu. Sa chaleur de formation est égale à :

Na^2 sol. + O^2 gaz = Na^2O^2 sol.................. $+119^{Cal},79$

Quant à l'oxyde Na^2O, il fournit, d'après les données de Békét...

Na^2 sol. + O gaz = Na^2O sol .... +100^{Cal},4

G. ANDRÉ.

Sur la préparation et les propriétés des carbures doubles de fer et de chrome, et de fer et de tungstène; Percy WILLIAMS (*C. R.*, t. **127**, p. 483; 3.10.98). — En chauffant au four électrique un mélange de Cr^2O^3 pur calciné, de fer et de coke de pétrole, on obtient un culot d'aspect cristallin ressemblant au ferrochrome industriel. On traite ce culot par l'eau régale, puis on sépare au moyen du bromoforme, une petite quantité de graphite qui reste comme impureté. On obtient ainsi des aiguilles prismatiques rayant le verre, de densité 7.22, non magnétiques, oxydables vers 500° dans un courant d'air et dans la vapeur d'eau. La formule de ce carbure est : $3Fe^3C.2Cr^3C^2$; elle diffère donc de celle des produits obtenus antérieurement par MM. Carnot et Goutal.

En remplaçant Cr^2O^3 par le bioxyde de molybdène et opérant de même, on obtient un culot qui, désagrégé par HCl, donne deux produits séparables par l'aimant. Le produit non magnétique constitue une poudre cristalline gris de fer, de densité 7.47. Sa formule est $Mo^2C.Fe^3C$.

G. ANDRÉ.

Sur un nouvel iodure de tungstène; Ed. DEFACQZ (*C. R.*, t. **127**, p. 510; 10.10.98). — L'auteur a déjà décrit un iodure TuI^2 qu'il obtenait par l'action de HI gazeux et sec, vers 400°, sur l'hexachlorure de tungstène. Si on met au contact de HI liquide en excès de l'hexachlorure et qu'on chauffe vers 110° pendant deux heures, puis qu'on laisse refroidir et que l'on chauffe dans le vide la partie solide restante à 50-60° jusqu'à cessation de sublimation de l'iode, on obtient une substance noire, cristalline, lentement altérable à l'air. Cet iodure TuI^4 est insoluble dans l'eau qui le décompose en donnant à l'ébullition de l'oxyde brun; il se dissout dans l'alcool absolu. D = 5.2. L'hydrogène le réduit en donnant le métal. Les acides sulfurique et chlorhydrique l'attaquent à chaud, l'acide nitrique et l'eau régale le transforment en ac. tungstique.

G. ANDRÉ.

Sur un nouvel hydrate d'oxyde salin de chrome; G. BAUGÉ (*C. R.*, t. **127**, p. 551; 17.10.98). — Les différents carbonates doubles de protoxyde de chrome que l'auteur a décrits antérieurement, traités par l'eau bouillante à l'abri de l'air, fournissent un

oxyde salin de chrome à 3 molécules d'eau. Péligot avait déjà signalé l'existence d'un oxyde à 1 molécule d'eau $Cr^3O^4.H^2O$. L'hydrate à $3H^2O$ est jaune-brun; chauffé dans le vide, dans un courant de vapeur d'eau, de gaz chlorhydrique ou d'un gaz inerte, il donne vers 250° sans incandescence Cr^2O^3. C'est un réducteur énergique, réduisant SO^4H^2 étendu vers 40°. HCl concentré et chaud fournit un mélange de chlorures chromeux et chromique. Outre cet hydrate, il se forme dans la préparation qui le fournit, ou plutôt pendant la dessiccation à 100°, un oxyde rouge brique instable à 4 molécules d'eau.

G. ANDRÉ.

Action du sodammonium sur l'arsenic; C. HUGOT (*C. R.*, t. **127**, p. 553; 17.10.98). — L'action du sodammonium sur l'arsenic fournit le corps $AsNa^3.AzH^3$; l'auteur a opéré de la même façon que dans ses recherches de l'action du phosphore sur le sodammonium. On obtient ainsi un corps rouge brique, cristallin, contenant des traces d'amidure de sodium qui provient de la décomposition spontanée du sodammonium. En présence d'un excès d'arsenic, au lieu d'obtenir un corps de formule $P^3Na.3AzH^3$ comme dans le cas du phosphore, on n'obtient que le comp. précédent $AsNa^3.AzH^3$.

G. ANDRÉ.

Recherches sur les boracites iodées; H. ALLAIRE (*C. R.*, t. **127**, p. 551; 17.10.98). — L'auteur prépare les boracites iodées en faisant agir les vapeurs de l'iodure anhydre du métal sur le borate correspondant, sans dépasser la temp. de fusion du verre et en présence de CO^2 sec. On peut aussi mélanger le borate amorphe avec un excès de métal sur lequel on fait réagir l'iode en opérant comme ci-dessus. Si les cristaux de boracite sont souillés de gouttelettes métalliques, on enlève celles-ci par HCl concentré et froid. Enfin, on peut fondre dans un creuset de platine un mélange équimoléculaire de NaI et d'iodure du métal en présence d'ac. borique et d'un peu de borax : les cristaux sont d'autant plus nets que le refroidissement a été plus lent. L'auteur décrit les boracites iodées de magnésium, de zinc, de cadmium, de manganèse, de nickel, de cobalt, de fer. Ces corps répondent à la formule générale $6MO.8B^2O^3.MI^2$.

G. ANDRÉ.

Sur l'amalgame de calcium; J. FÉRÉE (*C. R.*, t. **127**, p. 618; 24.10.98). — L'auteur électrolyse une solution renfermant des poids égaux d'eau et de $CaCl^2$ cristallisé. Pour préserver autant que possible l'amalgame formé de l'action du chlore, on a fait

usage d'un vase poreux de pile comme diaphragme. L'amalg. formé est très altérable ; à l'air, il noircit. Pour concentrer amalgame liquide, on le distille dans le vide sous une pressio 12 mm. environ. — L'amalgame solide est poreux, gris blanch très oxydable, il décompose aisément l'eau. A temp. élevée, d un courant d'hydrogène, cet amalgame perd de nouveau du m cure, mais il en retient encore au rouge. Calciné dans un cour d'azote, l'amalgame fournit de l'azoture de calcium Az^2Ca^3.

G. ANDRÉ.

Décomposition des phosphates monobarytique et monoca cique par l'eau à 100°; Georges VIARD (*C. R.*, t. **127**, p. 1. 18.7.98). — En faisant réagir des poids donnés d'eau et de ph phate dans un ballon à 100°, l'auteur a trouvé que le rapport l'ac. phosphorique total à l'ac. phosphorique combiné, quand met en expérience le phosphate monobarytique $(PO^4)^2BaH^4$, co mence par croître rapidement avec le poids de sel pour les faib concentrations, puis de plus en plus lentement, pour devenir ens sensiblement constant et égal à 2.8. Le ppté est toujours comp uniquement de phosphate bibarytique tant que la solution n'est p saturée ; dans ce dernier cas, le ppté de phosphate bibarytique es forcément mélangé de phosphate monobarytique non dissous. Ce décomposition par l'eau à 100° suit la même marche que celle p l'eau froide étudiée par Joly ; les nombres seuls diffèrent ; le ra port, qui avait pour limite 2 à 15°, a pour limite 2,8 à 100°. — Da le cas du phosphate monocalcique, on observe les mêmes faits ; le rapport devient finalement constant et égal à 2.34. Le ppté form est uniquement formé de phosphate bicalcique anhydre ; en pré sence de l'eau froide, il se formait du phosphate bicalcique hy draté. Le rapport, à froid, était égal à 1,5. G. ANDRÉ.

Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent et réaction inverse; H. PÉLABON (*C. R.*, t. **126**, p. 1864 ; 27.6.98). — On sa que Ag^2S est réduit par l'hydrogène quand on le chauffe vers 50' dans une atmosphère de ce gaz pendant quelques heures ; invers ment, H^2S attaque l'argent. L'auteur étudie ces deux réactions inverses en enfermant dans des tubes scellés $H^2S + Ag$ ou $Ag^2S + H$ et chauffant à temp. fixe. — Dans un système qui, au début, ren ferme $Ag^2S + H$, il se forme au-dessus de 250° H^2S, dont la proportion croît d'abord avec le temps, puis devient invariable. Au contraire, dans un tube contenant $H^2S + Ag$, la proportion de H^2S diminue par suite de la formation de $Ag^2S + H$ jusqu'à une cer-

taine valeur limite. Pour une même valeur de la temp., supérieure à 350°, les deux limites sont identiques. Quel que soit le système initial, l'équilibre est obtenu en un temps d'autant plus long que la temp. est plus basse : à 360°, il faut 160 heures pour atteindre la composition limite ; à 440°, il faut 40 heures ; à 580°, il faut quelques minutes. Pour opérer à des temp. supérieures à 580°, une fois l'équilibre établi, on retire brusquement le tube du fourneau, on le tient verticalement en mettant en bas une des extrémités qu'on a eu soin de faire sortir du fourneau pendant la chauffe ; le morceau de Ag^2S tombant dans cette partie froide, le mélange gazeux n'a plus d'action sensible sur lui. — Pour une valeur déterminée de la temp., la valeur limite du rapport de la pression partielle de H^2S à la pression totale du mélange est indépendante de l'état physique de Ag ou de celui de Ag^2S ; cette valeur est encore la même si, dans le tube scellé, on met au début du soufre, de l'argent et de l'hydrogène. G. ANDRÉ.

Sur le sulfure de magnésium anhydre et cristallisé; A. MOURLOT (*C. R.*, t. **127**, p. 180 ; 18.7.98). — L'auteur prépare le sulfure amorphe en plaçant de la limaille de magnésium mélangée d'un peu de soufre dans une nacelle de charbon disposée dans un tube de porcelaine et fortement chauffée ; le tube est traversé par un courant de H^2S ; la réaction se produit avec incandescence. On obtient ainsi un sulfure blanc légèrement grisâtre. On a fait également réagir H^2S sur SO^4Mg anhydre ou sur MgO chauffés à 1200° — Pour préparer le sulfure fondu et cristallisé, on met du sulfure amorphe dans une nacelle de charbon et on introduit celle-ci dans le tube de charbon du four électrique ; on obtient ainsi une masse jaunâtre fondue. Ce corps se prépare également en chauffant au four électrique un mélange de chlorure de magnésium et de sulfure stanneux. — Le sulfure de magnésium fondu est formé de gros globules à cassure cristalline présentant souvent des géodes tapissées de cristaux cubiques. D = 1.85 ; leur formule est MgS. L'hydrogène, même à haute temp., n'agit pas sur ce corps ; le chlore, à 300°, donne $MgCl^2$ et du chlorure de soufre. L'oxygène et les oxydants énergiques agissent sur lui, avec incandescence. Le phosphore ne le réduit pas, même à 1000°. H^2O en vapeur donne $MgO + H^2S$; à la temp. ordinaire, l'eau agit très difficilement sur MgS cristallisé, mais très facilement sur le corps amorphe. AzO^3H concentré attaque MgS à froid en donnant du soufre ; SO^4H^2, même étendu, donne H^2S dès la temp. ordinaire. HF gazeux et HCl réagissent à froid. — MgS cristallisé est donc moins altérable que

MgS amorphe, il se rapproche de BaS cristallisé, mais il s'en tingue par sa complète irréductibilité par le carbone. G. ANDRÉ

Sur la chaleur de formation du carbure de lithium ; GUN (*C. R.*, t. **126**, p. 1866; 27.6.98). — L'auteur a trouvé pour chaleur de dissolution du carbure :

$$C^2Li^2 \text{ sol.} + nH^2O \text{ liq.} = 2LiOH + C^2H^2 \text{ gaz, dégage } + 37^{Cal},1.$$

Connaissant la chaleur de dissolution dans l'eau du lithium, on déduit :

$$C^2 \text{ diamant} + Li^2 \text{ sol.} = C^2Li^2 \text{ sol.} + 11^{Cal},3.$$

On prépare Li^2C^2 en chauffant un mélange de lithium et de carb. placé dans une nacelle de fer introduite dans un tube de ver lequel pénètre dans un tube de porcelaine. On fait le vide et chauffe au rouge sombre. Li se combine au carbone du charb. de sucre, au carbone chauffé dans l'arc électrique, au graphite de fonte, au diamant. Le tube de verre est indispensable pour év. l'attaque de la porcelaine par les vapeurs de lithium ; le vide es nécessaire, car, au rouge sombre, Li absorbe tous les gaz, sa l'argon. En chauffant électriquement 1 à 2 grammes du mélan. $C^2 + Li^2CO^3$, on volatilise complètement Li^2CO^3 sans obtenir tra de carbure. Li^2C^2 chauffé avec LiCl fondu ou avec le mélan. KCl + LiCl, donne $Li^2Cl + C$. A haute temp., Li^2Cl se disso. et donne LiCl + Li. G. ANDRÉ.

Sur la décomposition de l'eau par les sels de protoxyde de chrome et sur l'emploi de ces sels pour l'absorption de l'oxygène; BERTHELOT (*C. R.*, t. **127**, p. 24; 4.7.98). — La réaction $2CrCl^2$ diss. + O gaz = Cr^2Cl^4O diss. dégage $+ 100^{Cal},4$. Ce nombre surpasse la chaleur de formation de l'eau depuis ses éléments ($+ 69^{Cal}$); le chlorure chromeux doit donc décomposer l'eau en dégageant de l'hydrogène. Mais cette réaction, possible mais non nécessaire, n'a pas lieu si on opère avec une dissolution de $CrCl^2$ pure et exempte de toute trace d'acide libre. A froid, en présence de HCl, l'eau est décomposée par $CrCl^2$ et il se dégage de l'hydrogène. Ce dégagement, cependant, s'effectue lentement, il augmente sans cesse pendant plusieurs mois. La lenteur de cette réaction s'explique si on tient compte des observations de M. Recoura sur les deux chlorures chromiques isomériques; l'un d'eux donne naissance à une liqueur verte, l'autre à une liqueur violette; la liqueur verte se change en

liqueur violette sous l'influence du temps, avec dégagement de $+18^{Cal},8$. On conclut de là que la combinaison du chlore gazeux avec $CrCl^2$ dissous, pour former Cr^2Cl^6, dégage des quantités de chaleur inégales suivant qu'elle donne naissance à la liqueur verte ($+94^{Cal},6$) ou à la liqueur violette ($+113^{Cal},4$). Le premier chiffre est inférieur à la chaleur dégagée par l'union de l'oxygène avec Cr^2Cl^4 pour former l'oxychlorure Cr^2Cl^4O dissous ($+100^{Cal},4$). Cet oxychlorure ne peut donc être transformé par HCl dans le chlorure chromique des liqueurs vertes (l'absorption de chaleur serait en effet de $-5^{Cal},8$), mais, avec le temps, cette transformation a lieu par suite de la formation de liqueurs violettes (il y a alors dégagement de $+13^{Cal}$). L'addition de HCl étendu à une solution de $CrCl^2$ ne peut augmenter immédiatement son aptitude propre à décomposer l'eau, elle n'apporte, en effet, aucune énergie supplémentaire. Mais, à la longue, HCl tend à former la dissolution violette de sesquichlorure avec dégagement complémentaire de $+13^{Cal}$. C'est cette énergie auxiliaire qui intervient alors pour déterminer la décomposition lente de l'eau. — Si on applique ces résultats à l'analyse et à la purification des gaz, on voit que $CrCl^2$ pur, exempt d'acide libre, peut être employé comme absorbant de l'oxygène. Si la liqueur est acide, ou si $CrCl^2$ provient d'une réduction de l'alun de chrome par le zinc et HCl, cette liqueur introduira de petites doses d'hydrogène dans le gaz que l'on veut purifier ou dans ceux qui sont soumis à l'analyse. G. ANDRÉ.

Sur le séléniate de cuivre et son emploi à la préparation de l'acide sélénique; R. METZNER (*C. R.*, t. **127**, p. 54; 4.7.98). — Pour préparer le séléniate de cuivre, on transforme le sélénium en acide sélénieux dissous et on oxyde par un courant de chlore. On neutralise par CuO le mélange d'acides chlorhydrique et sélénique. On sépare les deux sels par cristallisation, le séléniate étant beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. La chaleur de neutralisation de l'acide sélénique par CuO est égale à $+13^{Cal},12$; la chaleur de dissolution du sel dans un excès d'eau est égale à $-2^{Cal},66$. — Pour obtenir de l'acide sélénique bien pur, l'auteur électrolyse des dissolutions saturées de ce sel. G. ANDRÉ.

Action de l'hydrogène sur le paratungstate de potassium; L. A. HALLOPEAU (*C. R.*, t. **127**, p. 57; 4.7.98). — On chauffe à temp. élevée dans un tube de verre du paratungstate de potassium dans un courant lent d'hydrogène. En cassant le tube après refroidissement, on y trouve une matière violette à reflets rougeâtres

qu'on traite par l'eau bouillante, HCl concentré et fr... K^2CO^3 en solution bouillante à 50 0/0. On obtient ainsi ... petits prismes rouge violacés avec reflets cuivreux, de form... $K^2O.TuO^3 + TuO^2.TuO^3$; cette composition correspond à celle ... composé à base de soude obtenu par Wöhler. — Si on opère ... temp. plus basse, on obtient le corps précédent mélangé de bioxy... de tungstène et d'oxyde bleu de tungstène. En opérant au rou... vif dans un tube de porcelaine, il ne reste que du tungstène mé... lique. G. ANDRÉ.

Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline; André JOB (*C. R.*, t. **127**, p. 100; 11.7.98). — L'act... des oxydants sur les dissolutions de cobalt dans les carbonat... alcalins a déjà été signalée. Si on verse goutte à goutte une solu- tion d'un sel de cobalt dans du bicarbonate de potassium, on a ... liqueur limpide et rose, qui devient verte par addition d'eau oxy- génée ou d'eau bromée. Pour connaître la nature du produit q... se forme ainsi, l'auteur verse cette solution verte dans le réac... ferreux qu'il a fait connaître récemment; il y a réduction et l... liquide devient rose. En peroxydant une quantité connue de cob... et ajoutant la liqueur verte à une quantité connue de sel ferreu... puis dosant par l'iode l'excès de ce réactif, on a, pour la formu... de peroxydation : $2CoO + O = Co^2O^3$. Les solutions vertes so... décomposées par la soude, même étendue; ces solutions ne sem- blent donc pas contenir un acide du cobalt; il se dégage cependant CO^2 : à chaque atome de Co peroxydé correspond une molécule CO^2 dégagé. La réaction se passe donc suivant la formule :

$$2[(CO^3H)^2Co] + H^2O^2 = Co^2(OH)^4(CO^2H)^2 + 2CO^2,$$

il se produit un hydrocarbonate cobaltique. L'auteur tire de ces expériences une méthode rapide d'analyse du cobalt., même associé au fer et au nickel. G. ANDRÉ.

Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents; José Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. **127**, p. 229; 25.7.98). — L'auteur donne la composition des matières premières (sulfate et carbonate de strontium naturels) qu'il a employées pour la pré- paration des sulfures phosphorescents décrits par lui antérieure- ment. Il signale les impuretés qu'il a rencontrées lorsqu'il faisait usage, pour cette même préparation, de sulfate ou de carbonate de strontium artificiels. G. ANDRÉ.

Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des taux du groupe du platine; composés du rhodium; A. JOLY E. LEIDIÉ (*C. R.*, t. **127**, p. 103; 11.7.98). — Les auteurs étuent l'action de la chaleur (entre 440° et le rouge naissant) sur les otites doubles que le rhodium forme avec K, Na, Ba. — L'*azotite uble de rhodium et de potassium* $Rh^2(AzO^2)^6.6AzO^2K$ chauffé 440° dans le vide, se décompose brusquement en donnant, en fait produits gazeux, Az et AzO mélangés en proportions variables, ivant la conduite de l'opération. Le résidu, lavé à l'eau, laisse ne poudre noire, cristalline. Abstraction faite de l'eau d'hydrataon, cette substance répond à la formule $Rh^6K^{2.09}O^{13.15}$. En teant compte d'un petit excès d'alcali, difficile à éliminer et obserant que l'oxygène a été dosé par différence, on peut admettre que composition de la matière anhydre est représentée par $Rh^6O^{13}K^2 = (6RhO^2K^2O)$. — L'*azotite de rhodium et de sodium* lonne le produit $8RhO^2.Na^2O$; l'*azotite de rhodium et de baryum*, $2RhO^2.BaO$. — La formation de composés salins engendrés par 'oxyde RhO^2, ou plutôt par les produits de condensation de son ydrate, plaide en faveur de la formule RhO^2 du peroxyde et constitue une preuve de la fonction acide de ce corps. Le rhodium se rapproche ainsi du chrome, du cobalt, du manganèse. G. ANDRÉ.

Sur une nouvelle combinaison de l'acétylène avec un oxychlorure cuivreux répondant à la formule $C^2H^2.Cu^2Cl^2.Cu^2O$; **R. CHAVASTELON** (*C. R.*, t. **127**, p. 68; 4.7.98). — Si on laisse tomber dans de l'eau distillée privée d'air un cristal du composé $Cu^2Cl^2.C^2H^2$ décrit récemment par l'auteur, ce cristal prend une couleur violette; il se dégage C^2H^2 et la liqueur renferme HCl libre. Il se produit ainsi une couche violette recouvrant un noyau inattaqué de $C^2H^2.Cu^2Cl^2$; il faut plusieurs jours de contact avec l'eau pour achever la transformation. Si on verse dans un excès d'eau, soit l'eau-mère des cristaux précédents, soit une solution, saturée d'acétylène, de Cu^2Cl^2 dans HCl, la décomposition par l'eau de la combinaison cuivreuse d'acétylène est immédiate et fournit un ppté floconneux violet. Celui-ci répond à la formule $C^2H^2.Cu^2Cl^2.Cu^2O$.

G. ANDRÉ.

Vitesse de saponification des éthers phosphoriques; J. CAVALIER (*C. R.*, t. **127**, 114; 11.7.98). — L'auteur mesure les vitesses de saponification des éthers phosphoriques par l'eau en se plaçant dans les mêmes conditions de temp. (à 88°) et de concentration (1 mol. d'éther dans 10 lit. de solution). Dans les conditions

énoncées à l'instant, la décomposition des différents éthers ph phoriques par l'eau, suit la loi des réactions unimoléculaires, quantité de matière non décomposée s'exprime par une expon tielle. La vitesse de décomposition, c.-à-d. le nombre de molé décomposées en une heure, dans une solution renfermant une lécule, est exprimé par les chiffres suivants :

	$R=CH^3$.	$R=C^2H^5$.	$R=C^3H^5$.
PO^4R^3	0.0632	0.0114	»
PO^4R^2H...........	0.0036	0.0015	0.0191
PO^4RH^2...........	0.0056	0.0032	0.0055

Les éthers méthyliques se décomposent plus rapidement que éthers éthyliques correspondants. Dans la saponification du ph- phate triméthylique, le premier groupe méthyle est celui qu- sépare le plus vite, le second plus lentement, le troisième ave vitesse intermédiaire. On trouve les mêmes particularités chez éthers éthyliques. Mais, dans le cas des éthers allyliq $PO^4(C^3H^5)H^2$ se décompose plus lentement par $PO^4(C^3H^5)^2H$. Le vitesses de décomposition varient très rapidement avec la tem Ainsi, à la temp. ambiante, les éthers phosphoriques, en solut aqueuse étendue, sont pratiquement indécomposables. En fais réagir la baryte sur les éthers éthyliques, on observe, qu'av les éthers acides, cela revient à décomposer par la base, non le éthers eux-mêmes, mais leur sel de baryum. L'éther neutre es plus rapidement saponifié par les bases que par l'eau ; les éthe acides, au contraire, sont plus rapidement saponifiés par l'eau qu leurs sels ne le sont par les bases. Les sels des éthers phosph- riques acides sont pratiquement indécomposables en soluti aqueuse ou alcaline, même à 90° environ. G. ANDRÉ.

Propylnitramine; H. UMBGROVE et A. P. N. FRANCHIMONT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **17**, p. 270; voir *Bull. Soc. chim.*, t. **15**, p. 74 822, 1229, 1232; t. **16**, p. 336, 1029; t. **17**, p. 752 et 1042). — Par action de l'éther oxalique sur la propylamine en solution aqueuse, on obtient la dipropyloxamide fusible à 162°. Celle-ci, traitée par l'acide azotique réel, se transforme en dinitrodipropyloxamide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'éther et fondant à 44°. Par action de l'ammoniaque, ce dérivé nitré fournit de l'oxamide qu'on sépare par essorage et une combinaison de propylnitramine et d'ammoniaque qu'on dé- compose par l'acide sulfurique. La nitramine libre constitue un liquide incolore; $D_{15} = 1,1046$; $F = -21°$.

En traitant le dérivé potassique de l'éthylnitramine par l'iodure

propyle, on obtient l'éthylpropylnitramine; liquide incolore, uillant à 108° sous 22 mm; $D_{15} = 1,028$. En même temps se rme un isomère bouillant à 65° sous 20 mm.

La propylnitramine, chauffée avec la potasse aqueuse à 150-160°, décompose en propylamine, acide azoteux et aldéhyde. Ces faits nt conformes à la règle de Van Erp (voir *Bull. Soc. chim.*, t. **16**, . 336 et 1029) et montrent, en outre, qu'on obtient l'amine du adical le plus lourd et l'aldéhyde correspondant au radical le plus ger.

La propylnitramine argentique traitée par l'iodure d'éthyle, en olution éthérée, fournit un mélange de trois corps : le premier, rès instable, se décompose en azote, eau, éthanol et propanol; le second est de l'éthylpropylnitramine et le troisième, un isomère le celle-ci. Cet isomère est un liquide bouillant à 58°,5 sous 16 mm. et de densité 0,9755 (15°). L'iso-éthylpropylnitramine, décomposée par la potasse, fournit de l'éthanol.

L'action de l'iodure de propyle sur la méthylnitramine argentique conduit à l'isométhylpropylnitramine; ce corps bout à 51° sous 18 mm. $D_{150} = 1,012$; décomposé par la potasse, il donne probablement de l'aldéhyde formique. Des deux exemples précédents, il résulte donc que, dans la décomposition des isonitramines par la potasse, l'aldéhyde formée correspond au radical fixé à l'azote.

E. E. BLAISE.

Action des chlorures de tétrazodiphényle, tétrazo-di-orthotolyle, tétrazodiorthoanisyle sur les cyanacétates de méthyle et d'éthyle; G. FAVREL (*C. R.*, t. **127**, p. 116; 11.7.98). — *Diphényldihydrazonecyanacétate d'éthyle*

```
                    CAz
              H     |
C6H4-Az<         =  C
              Az    |
                    CO2.C2H5
  |
  |                 CAz
  |           H     |
C6H4-Az<         =  C
              Az    |
                    CO2.C2H5
```

— On mélange 18gr,4 de benzidine à 50 cc. HCl à 40 0/0 et 200 cc. d'eau. On refroidit à 0° et on ajoute 200 cc. de solution de AzO^2Na (1 mol. = 1 lit.). Dans la solution du chlorure de tétrazodiphényl ainsi obtenue, on ajoute 21gr,6 de cyanacétate d'éthyle dans 50 cc. d'alcool, puis peu à peu de la soude étendue. Le ppté jaune qui se

produit se dissout dans l'excès d'alcali ; on le précipite par HCl obtient ainsi une poudre jaune, insoluble dans les dissolv usuels, laquelle fond à 204-206°. — Le dérivé obtenu avec le nacétate de méthyle fond à 270° avec décomposition. — L'or *ditolyldihydrazonecyanacétate d'éthyle* fond à 224-225° ; le di *méthylé*, vers 270° avec décomposition. — *L'orthodianisyldihy zonecyanacétate d'éthyle* fond à 283-285°. G. ANDRÉ.

Sur l'existence, dans l'orge germée, d'un ferment solu agissant sur la pectine; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSE (*C. R.*, t. **127**, p. 191 ; 18.7.98). — Les auteurs, en traitant la pectine, extraite de la poudre de gentiane, par une solution diastase de l'orge germée, ont trouvé qu'il y avait action. Da certains essais, on a ajouté de petites quantités de CO^3Ca préc pour neutraliser la faible acidité que présente la pectine. Il se for dans cette réaction des matières réduisant la liqueur de Fehling. ferment soluble de l'orge germée qui se comporte ainsi est différ de l'amylase et de la tréhalase. G. ANDRÉ.

Fonction physiologique du fer dans l'organisme de la plante Jules STOKLASA (*C. R.*, t. **127**, p. 282 ; 1.8.98). — Le fer, da l'organisme végétal, fait partie intégrante du noyau cellulai L'auteur, en suivant la méthode de Bunge destinée à isoler l'héma togène des jaunes d'œuf, a mis en évidence dans certains végéta la présence d'un hématogène végétal ayant sensiblement mêm composition que l'hématogène animal. Les plantes dépourvues d chlorophylle se conduisent comme les plantes vertes à cet égard Il en résulte que le fer, aussi bien que le phosphore, font parti intégrante du noyau cellulaire. G. ANDRÉ.

Présence des chlorophylles dans un Nostoc cultivé à l'abri de la lumière; A. ETARD et BOUILHAC (*C. R.*, t. **127**, p. 119 11.7.98). — M. Bouilhac est parvenu récemment à cultiver une plante verte (*Nostoc punctiforme*) dans un milieu tout à fait obscur. Ce pigment des *Nostocs*, nés à l'abri de la lumière, est-il d'un vert continu ou se rattache-t-il aux chlorophylles par la présence de bandes d'absorption caractéristiques de ces dernières ? L'observa- tion spectroscopique montre que le pigment vert du *Nostoc*, élevé à l'obscurité, est de nature chlorophyllienne. G. ANDRÉ.

Sur un produit de dédoublement de l'albumine; J. M. AL- BAHARY (*C. R.*, t. **127**, p. 121 ; 11.7.98). — L'auteur fait agir l'iode et le phosphore rouge sur l'albumine. Le ppté formé, lavé à

cool, est dissous dans KOH diluée. On reprécipite par HCl un ps blanc floconneux. Celui-ci ne contient pas d'iode, ni de dres, mais seulement C, H, Az, S, O. Dissous dans NaOH et litionné d'alcool, puis chauffé au bain-marie, ce corps abandonne ıs le vide, au bout de qq. jours, de fines aiguilles. Celles-ci se composent vers 250° et ne sont pas encore fondues à 270°; elles dissolvent facilement dans l'eau. Cette solution aqueuse, abannée à elle-même, laisse précipiter une petite quantité d'un corps anc, amorphe, qui est l'acide du sel de soude précédent; il y a ι dissociation, grâce à la masse de l'eau. Cet acide, que l'auteur omme *acide ovalbuminique*, fond avec décomposition à 260-270°, est presque insoluble dans l'eau et se dissout dans les acides minéraux. Une solution de ce corps en milieu alcalin, soumise à la ialyse, donne un liquide presque neutre qui fournit, avec les sels e chaux, un ppté blanc. En chauffant ce liquide avec SO^4Ca ou n mélange de $NaCl + SO^4Mg$, on provoque la formation d'un oagulum. — Ce composé donne la réaction xanthoprotéique, celle lu biuret, celle de Molisch. Le soufre paraît y exister sous forme sulfonée; la solution chlorhydrique de ce corps est précipitée par es acides phosphomolybdique et phosphotungstique. Si cette solution chlorhydrique est concentrée, elle fournit des combinaisons avec l'ac. picrique, les sels d'or, les sels de platine. L'ac. ovalbuminique, par quelques-unes de ses réactions, se rapproche beaucoup de la caséo-albumine de A. Gautier. G. ANDRÉ.

Augmentation du poids du corps et transformation de la graisse en glycogène; Ch. BOUCHARD (*C. R.*, t. **127**, p. 464, 3.10.98). — L'auteur a constaté des augmentations de poids du corps dans des périodes où l'économie ne reçoit d'autres *ingesta* que les gaz de l'atmosphère et ne rend d'autres *excreta* que les matières de la perspiration cutanée et de l'exhalation pulmonaire. Chez un homme pesant 86 kilogs, cette augmentation de poids, qui ne durait pas plus d'une heure, atteignit 10, 20 et même 40 gr. — La destruction de l'albumine, l'élaboration du sucre sont successivement rejetées par l'auteur comme explications ne pouvant rendre compte de cette augmentation de poids. Celle-ci peut s'expliquer par une oxydation incomplète de la graisse; cette graisse donnerait, non du sucre, car celui-ci, ou se brûlerait ou se transformerait, d'où diminution du poids du corps, ou s'accumulerait, d'où glycosurie qui n'a pas été constatée, mais bien du glycogène, qui peut se fixer dans plusieurs tissus (foie et muscles principalement).

M. Bouchard admet l'équation suivante d'oxydation :

$$\underset{\text{Oléo-stéaro-margarine.}}{C^{55}H^{104}O^{6}} + 60O = 12H^{2}O + 7CO^{2} + \underset{\text{Glycogène.}}{8C^{6}H^{10}O^{5}}.$$

Cette équation montre que, pour 1 de graisse oxydée incom[plè]tement, la variation de poids est de 0,830, car CO^2 s'élimine, [e]t l'eau et le glycogène restent. — Pour vérifier cette hypothèse [par l']expérience, l'auteur émet cette idée que si par le jeûne, on [pro]voquait un grand besoin de formation de glycogène, puis qu['on] rompît ensuite ce jeûne par l'ingestion d'une grande quanti[té de] graisse, que l'on réduisît au minimum le besoin d'oxydation ou [de] destruction du sucre et, par conséquent, de transformation de [gly]cogène, on aurait des chances de produire et de conserver du [gly]cogène dérivé de la graisse et de constater des augmenta[tions] de poids. C'est, en effet, ce que deux essais exécutés sur un c[hien] ont permis de vérifier. G. ANDRÉ.

Observations sur la transformation supposée de la grai[sse] en glycogène; BERTHELOT (*C. R.*, t. **127**, p. **491**; **10.10.9**[8]). — A propos de la communication de M. Bouchard, l'auteur [fait] observer que la fixation de l'oxygène dans l'économie ne démont[re] nullement la transformation supposée de la graisse en glucose [ou] glycogène. Cette fixation s'expliquerait tout aussi bien, et d'u[ne] façon plus conforme aux opinions généralement reçues [des] chimistes, par une oxydation incomplète de l'albumine ou [des] corps gras. En effet, les albuminoïdes de l'organisme animal peu[vent], contrairement à l'opinion de beaucoup de physiologistes, fixer de l'oxygène, comme l'atteste la formation de l'oxyprotéi[ne] sulfonée et de l'acide peroxyprotéique de Maly. Pour 40 gr. d'oxy[-]gène fixé, la formation du dernier corps répondrait seulement [à] l'oxydation de 300 gr. d'albuminoïdes mis en contact dans le corps humain tout entier par la circulation pendant 1 heure. L'oxydation même supposée complète avec élimination d'azote sous form[e] d'urée, d'un poids d'albuminoïdes capable de fournir 30 gr. d'urée, c'est-à-dire la dose éliminée en 24 heures, répondrait à une perte de poids de 9 gr. par jour, en supposant que l'individu n'eût pas évacué d'urine. C'est dans cet ordre de composés que l'on pourrait chercher l'une des sources de fixation d'oxygène observées par M. Bouchard. On pourrait même y voir l'origine de la formation du glucose et du glycogène dans l'économie, ainsi que celle des graisses. Le glucose et le glycogène peuvent aussi s'oxyder gra[-]duellement sans élimination de corps gazeux en formant, par

ıple, des acides organiques : mais leur poids est très faible; ›ids du glucose dosé dans l'économie humaine ne dépassant ·e 20 gr. et celui du glycogène paraissant plutôt moins consi-ıble. On pourrait également invoquer l'oxydation partielle de ,éarine ou celle de l'oléine avec formation de produits inter-liaires sans acide carbonique : cette oxydation pouvant répondre, r 40 gr. d'oxygène fixé, à 200 gr. seulement de corps gras tre. Un phénomène de ce genre se produit d'ailleurs dans ydation spontanée lente des corps gras, ainsi qu'il résulte de ıalyse de corps gras trouvés dans un flacon ouvert et conservé ıdant des siècles. Quant à la transformation de la graisse en ıcose et glycogène, on peut la comprendre aisément si on ttribue à la glycérine, M. Berthelot ayant observé, il y a long-nps, que celle-ci se change en sucre dans des conditions de mentation [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **50**, p. 969]. Mais cette action ne saurait fournir un poids de sucre supérieur au dixième ı poids du corps gras neutre. Jusqu'ici, dans les réactions connues ɘs chimistes, ce sont, au contraire, les acides gras et les alcools ›rrespondants qui prennent naissance aux dépens des sucres. La ·ansformation des acides gras en sucre est donc présentement ne hypothèse à laquelle il n'est pas nécessaire de recourir pour xpliquer la permanence ou l'augmentation de poids d'un animal : oxydation des corps gras et celle des albuminoïdes étant plus raisemblables. G. ANDRÉ.

Contribution à la recherche du manganèse dans les minéraux, les végétaux et les animaux ; P. PICHARD (*C. R.*, t. **126**, p. 1882; 27.6.98). — Le manganèse est *universellement* répandu dans les végétaux et le règne animal; les champignons hyménomycètes viennent au premier rang pour leur richesse en manganèse. Ce métal semble se concentrer dans les parties de la plante en activité de végétation. Les graines des plantes phanérogames en sont très chargées. Dans les animaux, le manganèse existe en proportion bien moindre que chez les végétaux. G. ANDRÉ.

Sur l'élimination des chlorures chez les rachitiques; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. **127**, p. 72; 4.7.98). — L'auteur a déjà montré que la perte en chaux chez les rachitiques doit être considérée comme la cause de leur maladie. Il fait voir par ses analyses que l'élimination des chlorures est très considérable chez les enfants rachitiques. G. ANDRÉ.

Sur les verres bleus à base de chrome; André DUBOIN (
t. **127**, p. 52; 4.7.98). — L'auteur chauffe pendant 5 heu
creuset brasqué le mélange vitrifiable donnant le verre qu
veut obtenir après avoir mélangé intimement à la masse une
quantité de chromate de potasse ou d'oxyde de chrome. On o
de très beaux verres bleus en colorant les mélanges suivants :

1° $4.5SiO^2$, Al^2O^3, $3BaO$; 2° $4.5SiO^2$, Al^2O^3, $1.5CaO$, $1.5Ba$

3° $28SiO^2$, $9B^2O^3$, $16BaO$, $3Al^2O^3$. G. ANDRÉ

Analyse volumétrique en liqueur alcaline par un réduc ferreux; André JOB (*C. R.*, t. **127**, p. 52; 4.7.98). — L'au
propose, comme réducteur alcalin énergique, l'emploi du se
ferreux dissous dans le pyrophosphate de sodium. Cette sol
est incolore, elle reste incolore après l'oxydation. En versant
cette liqueur de l'iode ou du permanganate, le virage est
net. Ce réducteur énergique réduit la liqueur de Fehling, les
d'or et d'argent. Pour la pratique, on mélange, au moment de
servir, des volumes connus de sulfate de fer ammoniacal titr
de pyrophosphate à l'abri de l'air. G. ANDRÉ

Analyse volumétrique d'un mélange d'éthers phosphoriq acides et d'acide phosphorique; J. CAVALIER (*C. R.*, t. 12
p. 60; 4.7.98). — Le diéther acide PO^4R^2H est acide au méth
orange et à la phtaléine; il est neutralisé à ces deux réactifs p
l'addition d'une molécule alcaline quelconque; le monoéther ac
PO^4RH^2 est neutralisé au méthylorange par une molécule alca
line, à la phtaléine par une deuxième. L'ac. phosphorique se tit
d'après l'indication de A. Joly : on produit le virage au méthy
orange *à froid*, on chauffe vers 60° en continuant l'addition d
l'eau de baryte, il se fait un ppté cristallisé de phosphate diba
tique et le virage à la phtaléine à chaud est alors très net. I
répond à la transformation intégrale de l'ac. phosphorique e
PO^4BaH insoluble dans l'eau. Si donc on a un mélange d
$PO^4R^2H.PO^4RH^2.PO^4H^3$, on ajoutera à froid de l'eau de bary
titrée, le virage au méthylorange donne l'ensemble des tro
acides; le titrage est achevé à chaud jusqu'à virage à la phtaléine
ce qui donne l'ensemble des deux acides polybasiques. PO^4R^2H
est à l'état de sel de baryum dissous, PO^4H^3 à l'état de sel bibary
tique insoluble; on sépare par filtration. Le ppté et la liqueur sont
additionnés d'un volume connu de HCl titré de façon à obtenir
deux solutions claires, acides au méthylorange ; dans chacune

les, on titre le seul acide polybasique qu'elle renferme en
ərminant la quantité de baryte nécessaire pour passer de la
tralité au méthylorange à la neutralité à la phtaléine en se
ȝant dans les conditions indiquées précédemment. La somme
quantités trouvées ainsi séparément doit être égale à la quan-
totale d'acides polybasiques trouvés directement dans le pre-
ər titrage. G. ANDRÉ.

Sur le dosage de l'acide phosphorique; Henri LASNE (*C. R.*, **127**, p. 62; 4.7.98). — L'auteur combat les conclusions récentes M. Vignon et montre que le dosage de l'ac. phosphorique par écipitation, en présence du citrate d'ammoniaque, est des plus acts. G. ANDRÉ.

Sur le dosage de l'acide phosphorique; Léo VIGNON (*C. R.*, **127**, p. 191; 18.7.98). — L'auteur, en réponse à la note de . Lasne, maintient qu'il peut exister des différences dans la vi- sse de précipitation intégrale de l'ac. phosphorique, suivant que ət acide est en quantités relatives plus ou moins considérables.

G. ANDRÉ.

Etude sur l'acide phosphorique dissous par les eaux du sol; Th. SCHLŒSING fils (*C. R.*, t. **127**, p. 237; 25.7.98). — L'auteur xtrait les distillations contenues dans divers sels par un procédé ondé sur le déplacement par l'eau versée très lentement en pluie égulière, procédé indiqué autrefois par M. Schlœsing père. Dans es dissolutions, il dose l'ac. phosphorique par le molybdate d'am- nonium et montre que, dans une même terre, considérée à une même époque, le titre de la dissolution en acide phosphorique est presque constant et indépendant de la proportion d'eau constituant l'humidité de la terre. La quantité d'ac. phosphorique dissoute dans un sol résulte d'un équilibre entre des actions chimiques très complexes tendant, les unes à insolubiliser, les autres à faire passer en dissolution cet acide; si l'acide dissous diminue, une nouvelle quantité d'acide entre en dissolution pour rétablir le titre primitif et inversement. Par suite de ces phénomènes d'équilibre, l'ac. phosphorique peut se renouveler dans le sol à mesure que la végétation l'y consomme. G. ANDRÉ.

Étude sur l'acide phosphorique dissous par les eaux du sol; Th. SCHLŒSING fils (*C.*, *R.*, t. **127**, p. 327; 8.8.98), — L'auteur agite 300 gr. de terre avec 1,300 cc. d'eau par une rotation de dix

heures dans un flacon de 1,500 cc., à raison de deux tours par minute. Ce procédé fournit des liqueurs de même titre en acide phosphorique que les eaux contenues dans le sol et extraites par déplacement (voir *C. R.*, t. **127**, p. 236). G. ANDRÉ.

L'acide carbonique atmosphérique; Albert LÉVY et H. HENRIET (*C. R.*, t. **127**, p. 353; 16.8.98). — Les auteurs ont déjà montré (*C. R.*, t. **126**, p. 1651) que l'air atmosphérique renferme, outre l'acide carbonique tout formé, des matières gazeuses carbonées susceptibles, en présence de l'oxygène et des alcalis, de se transformer en CO^2. Ils ont exécuté une série de dosages sur l'air de la place Saint-Gervais, pris chaque jour au même point et à la même heure, en récoltant ces échantillons d'air dans deux ballons jaugés contenant de la potasse (7 gr. dans 1 litre). On titre le premier ballon au bout de 10 minutes, l'acide carbonique tout formé étant alors complètement absorbé; on titre le second au bout de 2 heures, temps suffisant pour transformer en CO^2 le carbone des matières gazeuses de l'air. Les différences, parfois considérables, obtenues entre ces deux chiffres, peuvent donner d'utiles renseignements sur la quantité de ces matières gazeuses carbonées contenues dans l'atmosphère d'une ville. G. ANDRÉ.

ERRATA



(Tome 19)

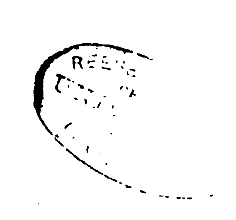
Page 313, ligne 3. — *Au lieu de :* Aguilogia, *lire :* Aquilogia.
Page 338, ligne 24. — *Au lieu de :* chaleur, *lire :* valeur.
Page 397, au tableau des angles. — *Au lieu de :* $a^1 h^1$, *lire :* * $a^1 h^1$.
— De même rétablir le commencement des deux dernières lignes :

$a^1 m$	20ç,00	105,19
* $d^{1/2} d^{1/2}$	116,45	»

Page 502, ligne 4. — *Au lieu de :* sur la solution, *lire :* la solution.
Page 742, en titre. — *Au lieu de :* A. de GRAMMONT, *lire :* A. de GRAMONT.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Imprimerie PAUL DUPONT 4, rue du Bouloi (Cl.) 40.12.98.



LISTE DES MEMBRES

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

POUR L'ANNÉE 1898

Président :

M. RIBAN

Vice-Présidents :

MM. HANRIOT.
ANDRÉ.

MM. FRIEDEL.
GRIMAUX.

Secrétaires :

MM. BÉHAL.
BERTRAND.

Vice-Secrétaires :

MM. MOUREU (Ch.).
HÉBERT.

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

MM. MEUNIER.
MAQUENNE.
WYROUBOFF.
LAUTH.
MOISSAN.
GAUTIER (A.).

MM. BOURGEOIS.
ÉTARD.
CARNOT.
LINDET.
DE CLERMONT.
AUGER.

Membres du Conseil non résidents :

MM. GUNTZ, RECOURA, HALLER, SABATIER.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS.

(1898)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		fr.
1888.	**Silva** (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1894.	**Rigout**, docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 49 de l'Exposition universelle de 1889.	8,000
1880.	**Solvay et Cie**, manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	**Solvay et Cie**, à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1880.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	**Perret** (Michel), administrateur de Saint-Gobain, à Paris .	5,000
1894.	**Engel** (Alfred), à Mulhouse (Alsace).	5,000
1880.	**Menier**, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé)	5,000
1894.	**Menier**, à Paris.	2,000
1880.	**Poirrier**, sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5,000
1894.	**Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis**	5,000
1894.	**Scheurer-Kestner**, sénateur, à Paris.	5,000
1894.	**Fabrique de produits chimiques de Thann** (Alsace). . .	2,000
1894.	**Scheurer-Lauth et Cie**, à Thann (Alsace).	2,000
1894.	**Scheurer** (Albert), à Thann, (Alsace)	1,000
1894.	**Scheurer** (Oscar), à Thann (Alsace)	500

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, le nom des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.		fr.
1894.	**Kestner et Cie**, à Giromagny (Territoire de Belfort). . . .	1,000
1894.	**Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille)**. . . .	3,000
1880.	**Kuhlmann** (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé).	1,000
1894.	**Gillet et fils, à** Lyon.	3,000
1894.	**Laire** (G. de), à Paris.	3,000
1894.	**Adrian et Cie**, à Paris.	2,000
1894.	**Banque de France**, à Paris.	2,000
1894.	**Blanchisserie de Thaon** (Vosges).	2,000
1894.	**Chiris** (Léon), sénateur, à Paris	2,000
1880.	**Compagnie des chemins de fer du Midi, 54,** boulevard Haussmann	2,000
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud.	2,000
1894.	**Compagnie générale des produits chimiques du Midi,** à Marseille	2,000
1894.	**Coppet** (de), à Nice.	2,000
1894.	**Établissement Malétra,** à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure).	2,000
1894.	**Favre** (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	2,000
1894.	**Fabrique de produits chimiques de Dieuze** (Alsace-Lorraine).	2,000
1894.	**Klotz** (Victor).	2,000
1894.	**Manufacture lyonnaise de matières colorantes,** à Lyon.	2,000
1880.	**Pechiney et Cie**, manufacturiers à Salindres (Gard)	1,000
1894.	**Péchiney et Cie** (A.-R.), à Salindres (Gard)	2,000
1894.	**Péchiney et Cie** (A.-R.), à Salindres (Gard)	500
1881.	**Rigaud et Chapoteau,** 8, rue Vivienne.	1,000
1894	**Rigaud** (de la maison R. et Chap.), à Paris.	2,000
1894.	**Schaeffer et Cie à** Pfastatt (Alsace).	2,000
1881.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace) . .	1,000
1894.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace) . .	2,000
1889.	**Alvergniat,** 58, rue Monsieur-le-Prince	1,000
1880.	**Armet-de-Lisle,** manufacturier, 18, rue Malher	1,000
1894.	**Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition** de Chicago	1,500
1894-1898.	**Herran,** 36, avenue Henri-Martin, Paris.	2,500
1894.	**Blin et Blin,** à Elbeuf.	1,000
1880.	**Chambre syndicale des produits chimiques,** place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894.	**Chambre syndicale des produits chimiques,** place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894.	**Coignet et Cie**, à Lyon	1,000
1894.	**Compagnie parisienne des couleurs d'aniline,** à Paris. .	1,000
1894.	**Compagnie générale du gaz,** à Paris.	1,000
1880.	**Compagnie des salins du Midi, 84,** rue de la Victoire . .	1,000
1894.	**Couvreur frères,** à Paris.	1,000
1880.	**Dalsace,** manufacturier, 6, rue Rougemont	1,000
1894.	**Deschamps frères,** à Vieux-Jeand'heurs (Meuse).	1,000
1880.	**Desmazures** (Camille), manufacturier, à Paris (décédé). .	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	**Desmazures** (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris	1,000
1894.	**Desmoutis, Lemaire et Cie**, à Paris	1,000
1894.	**Doix Mulaton et Woef**, à Lyon	1,000
1880.	**Dollfus** (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	1,000
1880.	**Eichthal** (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins	1,000
1887.	**Fontaine**, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris	1,000
1894.	**Fumouze**, à Paris	1,000
1894.	**Garnier et Cie**, à Lyon	1,000
1880.	**Gibert**, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher	1,000
1880.	**Grenet**, de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty	1,000
1894.	**Gros, Roman et Cie**, à Wisserling (Alsace)	1,000
1880.	**Guimet**, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône)	1,000
1880.	**Gunzburg** (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris	1,000
1880.	**Hachette**, libraire-éditeur, (décédé)	1,000
1894.	**Hébré et Girault**, à Paris	1,000
1881.	**Hentsch, Lutscher et Cie**, banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin	1,500
1892.	**Holtzer** (Marcel), 19, rue de la Faisanderie, Paris	1,000
1894.	**Koechlin frères**, à Mulhouse (Alsace)	1,000
1894.	**Lambiotte** (Georges), à Prémery (Nièvre)	1,000
1894.	**Le Bel** (Achille)	1,000
1894.	**Levainville et Cie**, à Paris	1,000
1894.	**Marchéville-Daguin et Cie**, à Paris	1,000
1880.	**Masson** (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris	1,000
1894.	**Masson** (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris	1,000
1894.	**Mante, Legré et Cie**, à Marseille	1,000
1894.	**Max frères**, à Paris	1,000
1894.	**Mines de Bouxwiller**, à Laneuveville-devant-Nancy	1,000
1894.	**Origet et Destreicher**, à Paris	1,000
1894.	**Pharmacie Centrale de France**, à Paris	1,000
1894.	**Périer-Lefranc**, à Paris	1,000
1895.	**Petit** (E.), à Paris	1,000
1894.	**Pilon frères et Buffet**, à Nantes	1,000
1887.	**Poulenc frères**, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple	1,000
1894.	**Poulenc frères**, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple	1,000
1894.	**Raffinerie Say**, à Paris	1,000
1894.	**Renard, Corron, Bonnet et Cie**, teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon	1,000
1894.	**Schlumberger** (Théodore), à Mulhouse (Alsace)	1,000
1894.	**Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis**, à Paris	1,000
1894.	**Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche** (Nord)	1,000
1894.	**Steiner** (Charles), à Ribeauvillé (Alsace)	1,000
1875.	**Suilliot** (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	**Suilliot** (H.), 21, rue Sainte Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1,000
1894.	**Usines de produits chimiques de Hautmont** (Nord). . .	1,000
1894.	**Weiss Fries**, à Kingersheim (Alsace).	1,000
1894.	**Brasserie de Tantonville**.	500
1894.	**Desmarais frères**, à Paris, ...	500
1894.	**Deutsch** (les fils de A.).	500
1894.	**Fenaille et Despeaux**, à Paris.	500
1894.	**Grands Moulins de Corbeil**.	500
1894.	**Guichard**, sénateur, à Paris.	500
1894.	**Lacroix et Cie** (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord) . . .	500
1894.	**Linet** (P.), à Paris.	500
1894.	**Marnas** (J.-A.), à Thurins (Rhône).	500
1894.	**Marquet**, à Paris	500
1894.	**Société Lestaque**, à Marseille.	500
1894.	**Borax Company**, à Maisons-Laffite	500
1895.	**Duclos**, frères, fabricants de produits chimiques, à Marseille	500
1894.	**Prince** (Amédée), à Paris	200
1894.	**Tancrède**, à Paris	200
1894.	**Bardot**, à Paris	100
1894.	**Berthier**, à Paris	100
1894.	**Stamm**, chimiste, à Wesserling (Alsace)	100

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

Date de l'admission.

1873. **Ador** (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).

1881. **André** (Gustave), 22, rue du Regard, Paris.

1883. **Arata** (le Dr Pedro N.), director de la officina quimica y profesor de quimica à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).

1860. **Armand**, à Moscou (Russie).

1884. **Arth** (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1887. **Aubergier**, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1860. **Bardy**, 32, rue du Général-Foy, Paris.

1863. **Baubigny**, répétiteur à l'École polytechnique 1, rue Legoff, Paris.

1863. **Beckers**, à Tuttschin (Podolie) (Russie).

1886. **Béhal** (A.), maître de conférences à la Faculté des sciences, secrétaire général de la Société, 111, boulevard de Port-Royal.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date de l'admission.

1886. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbad (Antilles anglaises).
1859. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1866. **Bolton** (H. Carrington), Cosmos Club, Washington, D. C. (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868. **Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Pari 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1879. **Bourgeois** (Léon), Dr ès sciences, répétiteur à l'Ecole polytechniqu 1, boulevard Henri IV, Paris.
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 43, rue d Berlin, Paris.
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-University, 116th St. et Amsterdam Av. New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences 174, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris.
1871. **Coppet** (de), 41, villa Irène, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 8 *bis*, boulevard de Courcelles, Paris.
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), 36, rue d'Ulm, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de Médecin 36, boulevard des Invalides, Paris.
1893. **Ferrand**, 9, rue Villersexel, Paris.
1898. **Fosse**, au laboratoire de M. Friedel à la Sorbonne, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 22, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 14, rue Alsace-Lorraine, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), professeur à l'Université 705, North 40th Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernez** (D.), maître de conférences à l'École normale supérieure, 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamond (Loire).
1870. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Belloy, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), ancien professeur à l'Institut Catholique.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 2, rue Duban, Paris.
1883. **Gramont** (A. de), docteur ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.
1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et Cie, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).

Date de l'admission.

1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
1893. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyeres (Seine).
1862. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 42, avenue des Gobelins, Paris.
1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
1876. **Haller**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Hallopeau**, 30, rue Mazarine, Paris.
1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 74, rue du Cherche-Midi, Paris.
1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
1895. **Laire** (Ed. de), 92, rue Saint-Charles, à Paris.
1869. **Lalande** (F. de), 106, boulevard Saint-Germain, Paris.
1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
1869. **Le Bel** (Achille), 25, rue Franklin, Paris.
1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), 36, rue de Prony, à Paris.
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, 151, rue de Sèvres, Paris.
1885. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).
1864. **Maumené** (E.), professeur à la chaire municipale de Reims et à la Faculté catholique de Reims, 91, avenue de Villiers, Paris.
1870. **Micé**, recteur honoraire, 7, rue Sausas, à Bordeaux (Gironde).
1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).
1880. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 47, Broadhurst Gardens South Hampstead, à Londres, N. W. (Angleterre).
1866. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (Thomas-Herbert), professeur de chimie à l'Université de Cincinnati, Ohio (U. S. A.)
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
1872. **Pabst** (Albert), chimiste, 12, avenue Stinville, à Charenton (Seine).
1860. **Petit** (A.), trésorier de la Société chimique, 8, rue Favart, Paris.
1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 4, rue des Moineaux, à Gand (Belgique).
1896. **Quiroga** (Athanasio), professeur à l'Université Calle Montevideo, 1031, à Buenos-Aires (République Argentine).
1878. **Rémont** (Albert), 91, avenue Niel, Paris.
1891. **Reverdy**, 125, boulevard de Ménilmontant, Paris.

Date de l'admission.

1889. **Richards** (Edgar), 341, West, 88 street, N. Y. New-York (États-Unis).

1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris.

1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 106 *bis*, rue de Rennes, Paris.

1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 53, boulevard de Courcelles, Paris.

1895. **Romilly** (de), 25, avenue Montaigne, Paris.

1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).

1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).

1858. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 8, rue Pierre-Charron, Paris.

1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.

1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.

1874. **Vignon** (Léo), professeur à l'Université de Lyon (Rhône).

1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.

1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).

1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).

1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDENTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.

1886. **Adet** (Constant), 140, rue Lafayette, Paris.

1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.

1898. **Alboui**, pharmacien, 8, rue Favart, Paris.

1883. **Allain Le Canu** (Jules), 36, quai de Béthune, Paris.

1888. **Armengaud** aîné, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris.

1897. **Armingeat** (Pierre), 10 *bis*, rue Piccini, Paris.

1886. **Arnaud**, professeur au Muséum, 63, rue de Buffon, Paris.

1896. **Arnaud** (Dr), 4, rue de Sèze, Paris.

1875. **Aubin**, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris.

1894. **Audistère**, pharmacien de 1re classe, 20, rue de Rivoli, Paris.

1888. **Auger**, (V.), 16, rue du Val-de-Grâce, Paris.

1894. **Barbier**, 19, rue Louis-le-Grand, Paris.

1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris-Vaugirard.

1896. **Bastien** (Th.), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.

1896. **Baugé**, 35, rue Charlot, Paris.

1891. **Bayrac**, professeur agrégé au Val-de-Grâce, Paris.

1897. **Beau**, pharmacien, 31, rue de Verneuil, Paris.

Date de l'admission.

1861. **Béchamp**, 15, rue Vauquelin, Paris.
1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
1898. **Bencker** (Camille), 120, rue Martre, à Clichy (Seine).
1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
1897. **Berger**, 31, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1894. **Berlemont** (C.), constructeur d'appareils de chimie, 11, rue Cujas.
1896. **Bernard**, ingénieur-chimiste, 86, rue d'Amsterdam, Paris.
1896. **Bertault** (Maurice), 27, rue Saint-Sulpice, Paris.
1896. **Berte**, chimiste, 8 *bis*, avenue de Villeneuve-le-Roi, à Thiais (Seine).
1891. **Bertrand** (Gabriel), 188, boulevard Voltaire, Paris.
1874. **Bidet**, 96, boulevard Saint-Germain, Paris.
1886. **Bigot** (A), 9 *bis*, rue d'Assas, Paris.
1895. **Blaise**, 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
1896. **Blanc** (C.), 11, rue Gavarni, Paris.
1892. **Blondel**, 286, boulevard Raspail, Paris.
1888. **Bockairy** (M.), chimiste au laboratoire municipal, 51, rue St-André-des-Arts, Paris.
1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
1889. **Bolloré-Sohnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
1888. **Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
1897. **Bordé** (Paul), ingénieur-opticien, 29, boulevard Haussmann, Paris.
1890. **Bouchez** (Léon), 142, boulevard Saint-Germain, Paris.
1896. **Boudouard** (Octave), préparateur du cours de chimie minérale au Collège de France, 34, rue Monge, Paris.
1897. **Bouhard**, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
1859. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
1898. **Bonjean** (Edmond), chef du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 20, boulevard Montparnasse, Paris.
1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
1897. **Bourgeois** (R.), 29, rue des Petites-Écuries, Paris.
1877. **Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
1894. **Brissemoret**, chef de laboratoire à l'Académie de médecine, Paris.
1894. **Brissonnet**, professeur suppléant aux Écoles de médecine et de pharmacie, 1, rue Debrousse, Paris.
1892. **Brochet**, préparateur à l'Ecole de physique et de chimie, 70, ru Claude-Bernard, Paris.
1889. **Brun** (Étienne), 13, rue du Château-d'Eau, Paris.
1894. **Buchet**, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris.
1895. **Bugniot**, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux, 34, rue de la Ville-L'Évêque, Paris.
1886. **Bullier** (L.), 64, rue Gay-Lussac, Paris.
1888. **Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
1896. **Cahen** (E.), chimiste à la parfumerie Houbigant, 14, rue Poisson, Paris.
1890. **Cambier**, 6, rue Rataud, Paris.

Date de l'admission.

1888. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris.
1873. **Carnot**, membre de l'Institut, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
896. **Carrion**, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1895. **Chabaud** (Victor), constructeur d'instruments de précision, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), docteur ès sciences, sous-directeur du Laboratoire d'enseignement pratique de chimie appliquée, 13, rue Bara, Paris.
891. **Chardonnet** (Comte de), 43, rue Cambon, Paris.
1893. **Charon**, 27, rue des Boulangers, Paris.
1896. **Charpy**, Dr ès sciences, ingénieur au laboratoire de la marine, 13, rue de la Cerisaie, Paris.
1888. **Chassevant** (Allyre), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 32, rue Gay-Lussac, Paris.
1896. **Chassin**, pharmacien, 2, rue des Tournelles, Paris.
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1896. **Chenal**, 22, rue de la Sorbonne, Paris.
1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 25, faubourg du Temple, Paris.
1898. **Chesneau** (Gabriel), ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des mines, 18, rue des Pyramides, Paris.
1896. **Charabot** (E.), ingénieur-chimiste, 44, rue des Boulangers, Paris.
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1863. **Christofle**, 56, rue de Bondy, Paris.
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 15, rue Hégésippe-Moreau, Paris.
1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1889. **Clermont** (Arthur), 10, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
1894. **Cochin** (Denys), député, 53, rue de Babylone, Paris.
1879. **Colson** (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 47, rue de Vaugirard, Paris.
1886. **Combes** (Charles), 15, rue Bara, Paris.
1897. **Copaux**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 25, avenue de La Bourdonnais, Paris.
1897. **Cordier**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, Paris.
1894. **Cornette**, pharmacien, 157, rue Nationale, Paris.
1897. **Corriez**, pharmacien, 294, rue de Belleville, Paris.
1897. **Couturieux** (Charles), pharmacien, 3, rue Washington, Paris.
1897. **Croulard** (Georges), 70, rue Saint-Maur, Paris.
1891. **Dardanne** (Alfred), pharmacien, 22, rue Miromesnil.
1884. **Darzens** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 24, rue de la Cerisaie, Paris.
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris.
1897. **Debierne**, 19, rue de Savoie, Paris.
1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1893. **Decron** (Henri), 38, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1896. **Defacqz**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, Paris.

Date de l'admission.

1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. **Delachanal**, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1896. **Delarche** (Georges), pharmacien, 19, rue Croix-Nivert, Paris.
1894. **Delépine**, interne à l'hôpital de la Maternité, Paris.
1897. **Demailly** (Victor), 4 et 6, rue Sébastopol, à Courbevoie (Seine).
1889. **Delval-Pascalis**, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1891. **Demont**, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret (Seine).
1861. **Depcuilly** (Paul), 63, rue des Martyrs, Paris.
1895. **Desprez** (G.), pharmacien de 1re classe, 115, rue Saint.Honoré, Paris.
1891. **Desesquelle** (Dr), 14, rue de Beaune, Paris.
1891. **Desgrez**, 38, rue de l'Arbalète, Paris.
1893. **Despierres** (Albert), 21, rue Bréa, Paris.
1893. **Desvignes**, pharmacien, Faubourg Saint-Denis, 42, Paris.
1888. **Deutsch** (H.), 50, rue de Châteaudun, Paris.
1884. **Didier** (Paul), Dr ès sciences, examinateur d'admission à l'Ecole spéciale militaire, 5, rue de la Santé, Paris.
1893. **Didier** (Gaston), 69 *bis*, boulevard de Courcelles, Paris.
1897. **Dienert**, 8, Place de la Mairie, à Saint-Mandé (Seine).
1878. **Dietz** (Henri), 173, rue de Charenton, Paris.
1897. **Digout**, 3, rue Chérubini, Paris.
Dimitri (Georges), premier préparateur au Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 13, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1888. **Ditte**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1893. **Drouin** (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
1889. **Dubosc frères et Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
1897. **Dufau**, 55, rue du Cherche-Midi, Paris.
1897. **Duffourc**, pharmacien de 1re classe, 19, rue Drouot, Paris.
1880. **Duperron**, pharmacien, 3 *ter*, rue des Rosiers, Paris.
1892. **Dupont** (Justin), 36, boulevard de Clichy, Paris.
1896. **Dupont** (François), ingénieur-chimiste, 37, rue de Dunkerque, Paris.
1898. **Durieu** (Joseph), rue de l'Hay, à Arcueil (Seine).
1897. **Duval**, licencié ès sciences, 40, boulevard Malesherbes, Paris.
1882. **Ehrmann** (Edouard), 32, rue de Maubeuge, Paris,
1888. **Eliacheff** (Mme Pauline), 2, rue Bara, Paris.
1879. **Engel**, professeur à l'École centrale, 35, avenue de Breteuil, Paris.
1895. **Esménard**, pharmacien, 169, rue d'Allemagne, Paris.
1890. **Etaix** (L.), chef des travaux pratiques de chimie à la Faculté des sciences, 167, rue de Rennes, Paris.
1875. **Etard** (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 14, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1834. **Eury** (Joseph), interne à la Maternité, 3, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
1880. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.

Date de l'admission.

1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris.
1897. **Favier**, professeur à l'école Duvignau, 60, boulevard de Clichy, Paris.
1896. **Fermaud** (Paul), 216, boulevard Saint-Germain, Paris.
1894. **Fermé** (G.), 10, rue Auber, Paris.
1880. **Fernbach** (Aug.), 3, square du Croisic, Paris.
1898. **Ferré**, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain, Paris.
1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 97, boulevard Arago, Paris.
1897. **Flatau** (J.), 22, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1897. **Fourés** (L.), 110, boulevard Rochechouart, Paris.
1895. **Fourneau** (Ernest), interne à l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
1892. **Freundler**, Dr ès sciences, préparateur à la Faculté des sciences, 62, boulevard Saint-Germain, Paris.
1890. **Fribourg** (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 50, rue des Écoles, Paris.
1867. **Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1883. **Gall** (Henri), directeur de la Société d'électro-chimie, 42, rue de Clichy, Paris.
1890. **Garnier**, pharmacien, 8, rue des Francs-Bourgeois, Paris.
1897. **Garnier**, 8, rue Nouvelle, Paris.
1891. **Gasselin**, pharmacien en chef à la Maison municipale de la Santé, 200, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1868. **Gautier** (Arm.), membre de l'Institut, 10, rue de Varenne, Paris.
1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1894. **George**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 38, rue Vittal, Paris.
1888. **Gillet** (Albert), 156, boulevard Péreire, Paris.
1888. **Gillet** (E.), 3, rue Payenne, Paris.
1858. **Girard** (Aimé), membre de l'Institut, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
1884. **Giraud** (H.), chimiste au chemin de fer de l'Est, 23, rue du Grand-Prieuré, Paris.
1891. **Glaise**, pharmacien, 1, rue Etienne-Dolet, Paris.
1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris.
1895. **Gœlzer**, préparateur au Lycée Buffon, 8, rue des Fourneaux, Paris.
1896. **Gorges**, chimiste au Laboratoire municipal, 63, rue de Paris, à Saint-Mandé (Seine).
1893. **Goupil** (Henri), pharmacien, 48, rue Jacob, Paris.
1892. **Granger**, 9, rue Gounod, Paris.
1869. **Grimaux** (Ed.), membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 8, rue d'Ulm, Paris.
1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, boul. Ney, Paris.
1896. **Guichard**, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.

Date de l'admission.

1897. **Guillaume**, 24, rue Raynouard, Paris.
1897. **Guillemot**, 7, avenue Beaucourt, Paris.
1897. **Guinet**, pharmacien, 87, rue du Temple, Paris.
1896. **Haddon**, 40, avenue de la Grande-Armée, Paris.
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard (Paris).
1888. **Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1864. **Hautefeuille**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 28, rue du Luxembourg, Paris.
1896. **Hazard**, ingénieur, 20, rue Fessart, à Boulogne-sur-Seine (Seine).
1893. **Hébert** (Alexandre), préparateur aux travaux pratiques de chimie à la Faculté de médecine, 66, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Hebré**, 25, rue des Écouffes, Paris.
1896. **Heilmann** (Paul), 4, rue de Cicé, Paris.
1896. **Hélier**, 55, rue Claude-Bernard, Paris.
1887. **Herard** (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris.
1887. **Herrenschmidt**, 66, rue des Marais, Paris.
1897. **Hollard** (Auguste), chef du Laboratoire central de la Cie française des métaux, 8, rue Aubert, à Saint-Denis (Seine).
1868. **Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournefort, Paris.
1897. **Huet**, étudiant à la Faculté des sciences, 85, boulevard Saint-Michel, Paris.
1897. **Jaboin**, pharmacien, 27, rue Miromesnil, Paris.
1869. **Jannettaz** (Édouard), maître de conférences à la Faculté des sciences, 86, boulevard Saint-Germain, Paris.
1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, 68, rue Claude-Bernard, Paris.
1891. **Jaubert** (Georges), Dr ès sciences, rédacteur des *Actualités scientifiques*, 155, boulevard Malesherbes, Paris.
1880. **Jay** (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
1897. **Jean**, 155, boulevard Montparnasse, Paris.
1897. **Joaniu** (Albert), 4, rue Léopold-Albert, Paris.
1895. **Joannis**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chargé de cours à la Faculté des sciences, 11, rue Léopold-Robert, Paris.
1897. **Job**, agrégé, préparateur à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.
1867. **Joffre** (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
1895. **Jones** (Armand), 1, place de l'Estrapade, Paris.
1888. **Joulie**, 15, rue des Petits-Hôtels, Paris.
1891. **Jourdin**, avenue de l'Est, au Parc-Saint-Maur (Seine).
1898. **Kling** (André), 12, rue Perdonnet, Paris.
1894. **Klotz** (Henri), 51, avenue Montaigne, Paris.
1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1897. **Labbé**, 30, rue du Luxembourg, Paris.
1895. **Lafay** (Dr), 54, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès sciences, 2, square du Roule, Paris.

Date de l'admission.

1884. **Lafont**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 45, faubourg Saint-Jacques, Paris.
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1897. **Lambert**, 4, rue de la Tour-des-Dames, Paris.
1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam.
1890. **Lantz**, 34, boulevard Magenta, Paris.
1897. **Lauzenberg**, 34, rue des Lyonnais, Paris.
1892. **Lapicque** (Auguste), licencié ès sciences, 15, rue de l'Odéon, Paris.
1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Charlet, Paris.
1897. **Larrieu**, 144, rue de Rennes, Paris.
1895. **Lasne** (Henri), ingénieur des arts et manufactures, 10, passage Saulnier, Paris.
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1897. **Laurent**, 134, rue d'Assas, Paris.
1894. **Lavaux**, 1, place de la Sorbonne, Paris.
1896. **Lebeau** (Paul), préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 6, boulevard de Port-Royal, Paris.
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1896. **Leclanché** (Max), 114, boulevard Malesherbes, Paris.
1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, faubourg Saint-Honoré, Paris.
1864. **Lemoine** (Georges), professeur à l'Ecole polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1897. **Lépinois**, pharmacien de 1re classe, 2, rue de la Vrillière, Paris.
1895. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris.
1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris.
1889. **Leroy** (Vve), 70, rue Montmartre, Paris.
1889. **Lespieau**, agrégé de l'Université, 110, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1894. **Leteur** (F.), préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
1888. **Lextreit**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1860. **Lhote** (L.), 16, rue Chanoinesse, Paris.
1882. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris.
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 3, rue Cambacérès, Paris.
1898. **Loiseau**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, à Paris.
1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
1897. **Loyer**, étudiant à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, Paris.
1896. **Lucas**, 13, rue de Paris, à Saint-Brice (Seine-et-Oise).
1859. **Luynes** (Victor de), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 16, rue de Bagneux, Paris.
1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.

Date de l'admission.

1888. **Maillard**, 66, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1897. **Malet**, 168, rue Saint-Denis, Paris.
1895. **Mallèvre** (Alfred), directeur du laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Vellefaux, Paris.
1892. **Mantois** (E.), verrier, 30, rue Lebrun, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), professeur au Muséum, 82, boulevard Beaumarchais, Paris.
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès sciences, 15, place de la Madeleine, Paris.
1894. **Marboutin** (Félix), 78, boulevard Saint-Michel, Paris.
1896. **Marie** (Ch.), préparateur à la Faculté des sciences, 43, rue du Temple, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1897. **Marquis**, 4, rue du Fer-à-Moulin, Paris.
1890. **Massignon**, ingénieur, 16, rue de l'Épinette, à Saint-Mandé (Seine).
1891. **Matignon**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris.
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 158, rue Saint-Jacques, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1883. **Meunier** (Jean), Dr ès sciences, chef des travaux chimiques a l'École centrale, 15, rue des Écoles.
1894. **Midy**, pharmacien de 1re classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1897. **Miremont**, 1, rue Eugénie, à Saint-Mandé (Seine).
1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié ès sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris.
1877. **Moissan** (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris.
1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1897. **Montreuil**, 19, boulevard Magenta, Paris.
1898. **Mooser** (Werner), 50, rue des Bernardins, Paris.
1897. **Morard**, 4, Place du Commerce, Paris.
1890. **Moreigne** (Henri), 55, boulevard Pasteur, Paris.
1897. **Morel**, 38, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1862. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1897. **Mottheau** (Émile-Laurent), 18, rue Le Verrier, Paris.
1897. **Mouneyrat**, 171, rue Saint-Jacques, Paris.
1890. **Moureu** (Charles), docteur ès sciences, 14, rue de Fontenay à Nogent-sur-Marne (Seine).
1896. **Mourlot** (A.), licencié ès sciences, 5, rue Herschel, Paris.
1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
1892. **Muttelet** (Fernand), ingénieur chimiste, licencié ès sciences, avenue Aubert, 86, à Vincennes (Seine).
1891. **Naegeli** (Ernest), 21, rue Valette, Paris.

Date de l'admission.

1897. **Néculcéa** (Eugène), 58, rue Jacob, Paris.
1894. **Nietzberg**, 18 *bis*, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1874. **Ogier** (Jules), docteur ès sciences, chef du laborotoire de toxicologie, 1, quai d'Orsay, Paris.
1883. **Olivier** (Louis), docteur ès sciences, 34, rue de Provence, Paris.
1893. **Oliviero**, ex-préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-La-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Otto** (Marius), 16, avenue de Neuilly, à Neuilly-sur-Seine (Seine).
1896. **Pagès**, 34, boulevard Henri IV, Paris.
1893. **Paillard**, pharmacien de 1re classe, 24, rue de Montessuy, Paris.
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
1890. **Péchard**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1897. **Picot-la-Beaume**, 61, rue Madame, Paris.
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
1893. **Polonowsky** (Max.), 10, rue Gérando, Paris.
1891. **Ponsot**, professeur au lycée Janson de Sailly, 28, rue Vauquelin, Paris.
1889. **Porlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, au Perreux (Seine).
1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris.
1888. **Poulenc** (Camille), docteur ès sciences, 19, rue des Archives, Paris.
1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris.
1872. **Prunier**, directeur de la Pharmacie centrale des hôpitaux, 47, quai de la Tournelle, Paris.
1896. **Quillard** (Charles), 14, rue Godefroy, Paris.
1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, Paris.
1894. **Régnard** (Dr Paul), professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 224, boulevard Saint-Germain, Paris.
1892. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
1897. **Reynès**, 34, rue Saint-Jacques, Paris.
1864. **Riban** (J.), professeur chargé de cours à la Faculté des sciences et professeur à l'École des Beaux-Arts, 85, rue d'Assas, Paris.
1898. **Richaud**, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry (Seine).
1897. **Riche** (Ch.), 6, rue Hallé, Paris.
1893. **Rivals** (Paul), Dr ès sciences agrégé de l'Université, préparateur au Collège de France, 6, rue Thoullier, Paris.
1889. **Rivière** (G.) et Cie, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1895. **Robert** (Ernest), chimiste de la maison Hardy-Milori, 261, rue de Paris, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
1897. **Robin**, pharmacien, 22, boulevard Saint-Germain, Paris.
1895. **Robline**, pharmacien à Villiers-le-Bel (Seine-et-Oise).
1888. **Roccolino** (baron G. de), 7, rue de Naples, à Paris
1897. **Roques** (Ferdinand), pharmacien de 1re classe, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.

Date de l'admission.

1886. **Roux** (Adolphe), 14, rue d'Amsterdam, Paris.
1890. **Roux** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, 223, boulevard Raspail, Paris.
1897. **Roy**, 10, rue de Siam, Paris.
1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 96, avenue Philippe-Auguste, Paris.
1897. **Sauvalle**, 3, rue Crétet, Paris.
1861. **Schlœsing** (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris.
1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Auteuil-Paris.
1865. **Schneider** (Th.), 5, rue Bosio, Autouil-Paris.
1893. **Simon** (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris.
1880. **Soret** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
1897. **Soulès**, 28, place des Vosges, Paris.
1897. **Tabariès de Grandsaignes**, membre de la Société géologique de France, 30, rue de Civry, Paris.
1897. **Tardy**, pharmacien de 1re classe, 7, avenue Marceau, Paris.
1893. **Target** (Émile), 26, rue Saint-Gilles.
1893. **Tassilly**, préparateur au Collège de France, 6, rue des Ursulines, Paris.
1874. **Thénard** (baron Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
1896. **Thibault**, licencié ès sciences, 21, place du Marché-Saint-Honoré, Paris.
1874. **Thierry** (Dr Maurice de), 119, rue d'Alésia, Paris.
1895. **Thomas** (Victor), 3, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
1897. **Tiffeneau**, interne à l'hôpital Ricord, 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
1892. **Tilly** (Jean), 1, rue Nouvelle-du-Parc, à Arcueil-Cachan (Seine).
1896. **Tissier** (Clément), 8, rue Custine, Paris.
1897. **Tissier**, 10, rue Florian.
1897. **Tribot**, 54, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1895. **Tortel**, 12, boulevard de La Chapelle, Paris.
1895. **Triollet**, pharmacien, 31, rue Bonaparte, Paris.
1887. **Trillat**, 3, rue Franklin, Paris.
1892. **Tripier** (Jules), 51, rue de Dunkerque, Paris.
1897. **Tripier**, pharmacien de 1re classe, 43, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1859. **Troost** (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1897. **Untrau**, 72, boulevard Ornano, Paris.
1895. **Urbain**, préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
1896. **Valeur** (Amand), interne en pharmacie, à l'hôpital Ricord, 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
1890. **Van-Eyk**, 4, Porte de Sannois, Argenteuil (Seine-et-Oise).
1885. **Varet**, au laboratoire de chimie au Collège de France, 53, rue Boulard, Paris.
1894. **Vauthier**, pharmacien de 1re classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris.
1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1894. **Verley** (A.), 17, quai de Seine, à Courbevoie (Seine).

Date de l'admission.	
1880.	**Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
1889.	**Vian** (G.), 53, rue de Châteaudun, Paris.
1898.	**Vidal** (Louis), pharmacien de 1re classe, 7, rue du Rocher, Paris.
1897.	**Vieillard** (Camille), pharmacien-chimiste, 30, rue de Trévise, Par
1879.	**Vieille** (Paul), ingénieur en chef des poudres et salpêtres, 12, qu Bourbon, Paris.
1869.	**Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
1880.	**Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.
1887.	**Viard** (Georges), professeur au lycée Louis-le-Grand, 51, boulevar du Montparnasse, Paris.
1889.	**Virolleaud**, ingénieur, 14, rue de Chabrol, Paris.
1894.	**Viron** (Dr), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris.
1885.	**Vlasto**, 44, rue des Écoles, Paris.
1866.	**Vogt** (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1887.	**Voiry** (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris.
1897.	**Waydelick**, 11, quai Conti, Paris.
1887.	**Weil**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.
1895.	**Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, 44, r Saint-Placide, Paris.
1868.	**Wyrouboff** (G.), docteur ès sciences, 20, rue Lacépède, Paris
1874.	**Yvon**, pharmacien, 26, avenue de l'Observatoire, Paris.

MEMBRES NON RÉSIDENTS

1889.	**Ackermann** (Eugène), Analytical researche chemist mining Engineer civil of the mining school of the Paris, 9, Winchester, Street S. W. Londres (Angleterre).
1895.	**Aguiar** (Alberto d'), docteur en médecine, au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).
1892.	**Ali-Riza**, professeur à l'École impériale de médecine, à Constantinople (Turquie).
1881.	**Allary** (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
1897.	**Aloy** (Jules-François), préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
1864.	**Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888.	**André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1881.	**Apery** (Pierre), pharmacien chimiste, 68, Yuksek-Kaldirin, à Galata, Constantinople (Turquie).
1897.	**Arab** (Antoine), pharmacien de 1re classe, à Beyrouth (Syrie).
1897.	**Argyropoulos** (Tassos, D.), pharmacien de 1re classe, à Smyrne (Turquie).

Date de l'admission.

1895. **Arroyo** (Dr José, D.), professeur de chimie minérale à l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1895. **Artowski**, 32, rue d'Harscamp, à Liège (Belgique).
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1894. **Astre**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, àMontpellier (Hérault).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 54, strada Scaunele, Bucarest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1895. **Auriol** (H.), professeur de chimie à l'École d'horticulture, rue Senebier, à Genève (Suisse).
1897. **Babel** (Alexis), pharmacien, 16, à Frontenex, Genève (Suisse).
1896. **Babu Nagendra Nath Sen Gupta**, druggist, 36, Lower Chitpore Road, Poudzari Balakhana, Calcutta (Inde).
1870. **Baeyer** (Von), recteur de l'Université de Munich, Bavière.
1884. **Bailhache**, 53 *ter*, route Nationale, à Viroflay (Seine-et-Oise).
1892. **Bailly** (René), au Laboratoire de chimie de Micheville, par Villerupt (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Bailly** (Claude), 11, rue de la Verrerie, Laboratoire des contributions indirectes, Nantes (Loire-Inférieure).
1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixécourt (Somme).
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1894. **Barbier** (Henri), docteur ès sciences, chimiste, 284, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
1897. **Barbier** (J.), pharmacien de 1re classe, 10, rue de Paris, à Magny-en-Vexin (Seine-et-Oise).
1896. **Bardin** (Jean), pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Écuyer, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
1888. **Barillot** (E.), usine des Grands-Moulins, à Montreuillon (Nièvre).
1887. **Barral** (Dr Etienne), chef des Travaux de clinique médicale à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).
1886. **Barruel** (Numa), chimiste à l'usine de dynamite d'Ablon, par la Rivière-Saint-Sauveur (Calvados).
1888. **Barthe**, agrégé à la Faculté de médecine, 56, rue de la Teste, à Bordeaux (Gironde).
1894. **Bayer** (Dr H.-J.), Techn. Chemiker, Rietzdorf a. d. Pack, Cill Wöllaner, Bahn-Steiermark (Autriche).
1896. **Bayle**, pharmacien, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 7, avenue Pinel, à Asnières (Seine).
1893. **Beilstein**, Académie des sciences, 8e ligne, no 17, à Saint-Pétersbourg, W. O. (Russie).
1893. **Benneville** (James S. de), 123, South Sevrenth 7 th., Philadelphia (Etats-Unis).

Date de l'admission.

1889. **Berg**, (A.), professeur suppléant de chimie à l'École de médecine, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Bernhard**, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépagny (Eure).
1898. **Berthier** (Albert), 31, rue de Jussieu, à Rouen (Seine-Inférieure).
1898. **Besson**, professeur-adjoint à l'Université, 5, impasse Cauvigny, Caen (Calvados).
1896. **Biarnès**, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse (Haute-Garonne).
1896. **Bietrix** (Alexandre), chimiste à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1896. **Bergé** (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 112, rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).
1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
1886. **Biosca** (Dr Placido), 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
1890. **Blaise** (Victor), 88, boulevard Beaumarchais, Paris.
1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône).
1877. **Blarez** (le Dr Charles), professeur à la faculté de Médecine, 89, rue Porte-Dijeaux, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Bollemont** (Grégoire, de), 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1897. **Bonelli** (Louis-Georges), pharmacien, 25, Via-Orfane, à Turin (Italie).
1890. **Bonna** (Auguste-E.), docteur ès sciences, 6, rue Saint-Léger, à Genève (Suisse).
1896. **Bourcet** (Paul), 21, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1886. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1885. **Bouveault** (L.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 21, rue Chaponnay, à Lyon (Rhône).
1895. **Braconnier** (A.), 9, quai Marcellis, à Liège (Belgique).
1893. **Brancovici**, ingénieur chimiste, 222, Calea Vittoria, à Bucarest (Roumanie).
1896. **Bray** (Albert), docteur ès sciences, chaussée de Wavre, à Bruxelles (Belgique).
1880. **Brigonnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1895. **Briones**, professeur de chimie analytique a l'Université de Santiago (Chili).
1891. **Brison** (J.), Ingénieur chimiste, 100, rue Amelot, Paris.
1897. **Brisac** (Marc), préparateur de chimie générale à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1896. **Brizard**, professeur au Lycée de Toulon (Var).
1895. **Brunel**, lieutenant au 5e régiment d'artillerie, 3, rue des Martelots, à Besançon (Doubs).
1893. **Brunner**, professeur à l'Université, 3, avenue Dauvel, Lausanne (Suisse).
1895. **Buart** (Charles), chimiste, apartado, 283, à Mexico (Mexique).
1881. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1889. **Buisine** (P.), préparateur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).

Date de l'admission.

1882. **Burcker**, Réserve des médicaments, 2, rue Liandier, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Butureano** (V.-C.), professeur au lycée, Strada Golia, 67, à Jassy (Roumanie).
1897. **Caillot** (Théodore), interne en pharmacie à l'hôpital de Berck-sur-Mer (Pas-de-Calais).
1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889. **Cappelle**, pharmacien de 1re classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1890. **Carel** (Paul), 27, boulevard Lamartine, Le Mans (Sarthe).
1897. **Carré**, à Luzarches (Seine-et-Oise).
1870. **Casthelaz** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
Causse, à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1895. **Cavalier** (Jacques), maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1874. **Cazeneuve** (Dr Paul), professeur à la Faculté de médecine, 21, quai Saint-Vincent, à Lyon (Rhône).
1887. **Chalkley Palmer** (T.), Box. 19, Chester. Pa. (États-Unis).
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
1892. **Charpin** (de), au château de Feugerolle, Le Chambon (Loire).
1897. **Chauvet**, interne en pharmacie à l'asile Ville-Évrard (Seine).
1893. **Chavanne** (L.), pharmacien, route de Carouze à Genève (Suisse).
1886. **Chesnais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
1896. **Chevassus**, préparateur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1897. **Chiris** (Georges), à Grasse (Alpes-Maritimes).
1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1891. **Chuard**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès sciences, 10, rue Gutenberg, à Genève (Suisse).
1889. **Claisen** (Dr L.), Chemiseder Institut der Universität Kiel Brunswiekerstrasse, n° 2, à Kiel (Allemagne).
1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).
1866. **Clève** (Dr P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
1889. **Closel** (F. du), ingénieur, 89, chemin de Gerland, à Lyon (Rhône).
1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 2, rue Cuvier, Lyon (Rhône).
1896. **Collet**, 5, place des Capucins, à Lyon (Rhône).
1884. **Coloriano**, docteur ès sciences, professeur à l'École normale de Bucarest (Roumanie).
1891. **Coreil**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).
1896. **Cornet** (Albert), 20, rue du Bastion, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).
1895. **Corvisy**, professeur au lycée, 75, rue Carnot, à Saint-Omer (Pas-de-Calais).

Date de l'admission.

1878. **Cossa** (Alph.), directeur à l'École d'application des ingénieurs, Pa[illegible] du Valentino, à Turin (Italie).
1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).
1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
1896. **Coupier** (Lucien), ingénieur, directeur de la raffinerie Saint-Lou[illegible] Gabrielle, à Marseilles (Bouches-du-Rhône).
1892. **Courtois**, 28, rue de la Briche, à Saint-Denis (Seine).
1886. **Couturier** (François), docteur ès sciences, Grange-Haute, par V[illegible] (Isère).
1889. **Coux des Roseaux** (J. de la), 15, rue de Normandie à Asnières (Seine).
1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.
1890. **Crismer** (Léon), professeur à l'École militaire, 58, rue de la Co[illegible]corde, à Bruxelles (Belgique).
1897. **Dams** (Jules), licencié ès sciences mathématiques et physiques, r[illegible] Jeanne-d'Arc, 10 *bis*, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Daunis y Grau**, Montesion, 19, Magdalenas, 8, Barcelone (Espagne).
1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
1896. **Defourneaux** (Georges), chimiste au Laboratoire municipal, Hôtel-de-Ville, le Havre (Seine-Inférieure).
1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, school of mines, Columbia College, 41, East Forty-Ninth street, à New-York (États-Unis).
1894. **Delaunay** (Raphaël), pharmacien à Montargis (Loiret).
1885. **Delaurier**, ingénieur-électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1893. **Delecœuillerie** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).
1895. **Demôlon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1re classe, à Bayonne (Pyrénées-Orientales).
1889. **Denigès** (Dr), agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).
1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 2, rue de la Grande-Armée, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1895. **Desforges** (Léon), pharmacien de 1re classe, à Méru (Oise).
1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).
1886. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 11, rue Édouard-Detaille, Paris.
1890. **Dony**, 327, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Dorange**, chimiste, rue de l'Union, 19, à Alfortville (Seine).
1882. **Doremus** (Dr Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).

Date de l'admission.

1889. **Dubois** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1889. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).

1896. **Ducru** (Capitaine), chef du Laboratoire de la section technique de l'artillerie, 1, place Saint-Thomas-d'Aquin, Paris.

1898. **Dudley** (Charles-B.), chimiste à the Pensylvania Railroad Company New-York (États-Unis).

1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, aufois Bayer et Cie, à Elberfeld (Allemagne).

1897. **Durand**, préparateur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).

1896. **Dutoit** (Paul), 14, route de Malapron, à Genève (Suisse).

1881. **Duvillier** (E.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).

1886. **Effront** (Dr Jean), 8, avenue de la Hulpe, à Boisfort-lez-Bruxelles (Belgique).

1886. **Egraz** (Pierre), chimiste, à l'usine à gaz d'Aix-les-Bains (Savoie).

1891. **Essner** (Jules), à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales).

1895. **Favrel**, licencié ès sciences physiques, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux (Gironde).

1889. **Ferée** (Jules), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences (Institut chimique), 76, rue Charles VII, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1882. **Fèvre** (Albert), fabrique de produits chimique, au Pecq (Seine-et-Oise).

1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).

1896. **Fillion** (l'abbé Ph.-J.), professeur à l'Université Laval, à Québec (Canada).

1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, 35, Georgenstrasse (Berlin). (Allemagne).

1891. **Flavitzky** (Dr F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).

1889. **Fleurent** (E.), professeur remplaçant au Conservatoire national des Arts et Métiers, 47, rue Richer Paris.

1895. **Fonzes-Diacon** (Henri), chef des travaux de chimie à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).

1893. **Fournier**, professeur au lycée de Besançon (Doubs).

1896. **Fournier** (D.), chimiste essayeur du commerce, 8, rue Ventura, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1872. **Franchimont** (Dr A.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).

1894. **Franck** (Léon), chimiste métallurgiste à Esch-sur-l'Alzette (grand duché de Luxembourg).

1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône.

Date de l'admission.

1888. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard de Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1887. **Genvresse**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue Gambetta, à Besançon (Doubs).

1896. **Gérard** (Dr E.), pharmacien supérieur, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 11, rue de Metz, à Toulouse (Haute-Garonne).

1887. **Gigodot et Laprévôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).

1895. **Gillet** (Camille), docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).

1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).

1895. **Girard** (Otto), ingénieur chimiste, à Aiseau, par Tamines, arrondissement de Charleroi (Belgique).

1895. **Girardet** (Fernant), 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-et-Moselle).

1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).

1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 38, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).

1875. **Gladiysz**, directeur des usines de Mante, Lagré et Cie, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).

1874. **Glaizot**, à Aber Wrac'h (Finistère).

1895. **Gordon** (Dr Antonio de), professeur de physiologie à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).

1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Maritimes).

1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).

1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis).

1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brigton Londres (Angleterre).

1895. **Guérin** (René), chimiste à la Monnaie de Guatemala (Amérique centrale).

1896. **Guérin**, pharmacien, à Évian-les-Bains (Haute-Savoie).

1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardennes).

1883. **Guichard** (P.), chimiste, rue de Bourgogne, 24, Paris.

1896. **Guinchant**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 177, rue Saint-Jean, à Caen (Calvados).

1894. **Guisselin**, 4, rue Hautefeuille, Paris.

1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).

1883. **Guntz**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue de l'Hospice, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).

1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).

1895. **Hakki-Bey** (Ismaïl), essayeur de la Monnaie, à Constantinople (Turquie).

1888. **Hausser**, à Bonny-sur-Loire (Loiret).

1868. **Haeffely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).

1884. **Held** (A.), professeur à l'École supérieure, de pharmacie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date de l'admission.

1894. **Héroult**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).

1896. **Holleman** (A.-F.), professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas).

1886. **Hugounenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).

1894. **Imbert**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

1884. **Istrati**, laboratoire de chimie organique, à Bucarest (Roumanie).

1885. **Jacquemin** (Georges), chimiste, à Malzéville, près Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1892. **Jaubert** (Dr Georges), 102, route de Carouge, à Genève (Suisse).

1873. **Jeanmaire** (P.), chimiste, chez MM. Kœchlin frères, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).

1888. **Lachaud** (Marcel), planteur à Saramea, par Lutaa (Nouvelle-Calédonie).

1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 466, à la Havane (Cuba).

1896. **Joncoux**, pharmacien de 1re classe, 6, rue Vullfran, à Abbeville (Somme).

1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).

1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).

1895. **Kablukow** (Ivan), professeur agrégé au Laboratoire de chimie de l'Université, à Moscou (Russie).

1888. **Kahlbaum** (Dr G.), professeur à l'Université de Bâle, 6, Steinvarstadt (Suisse).

1877. **Kienlen** (Paul), directeur de la Société française de l'alumine pure, 8, boulevard Saint-Louis, à Aix (Bouches-du-Rhône).

1896. **Kinney** (Charles, N.), Drake University des Moines, Yowa Chicago (États-Unis).

1887. **Klobb**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1889. **Koch**, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).

1866. **Kœchlin** (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).

1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).

1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).

1894. **Kowalski** (Joseph de), professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).

1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen (Anhalt).

1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).

1897. **Lacaze**, directeur, professeur de l'École de chimie et de teinture. 21, rue de la Croix, à Saint-Étienne (Loire).

1888. **Lachaud** (Marcel), planteur à Saramea par Lutea (Nouvelle-Calédonie).

1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).

Date de l'admission.

1894. **Lambiotte**, à Prémery (Nièvre).
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1894. **Lamy**, licencié ès sciences, pharmacien de 1re classe, à l'hôpital maritime de Brest (Finistère).
1895. **Ledent** (Marcel), docteur ès sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
1894. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
1896. **Lefèvre** (Léon), ingénieur, préparateur de chimie à l'École polytechnique, 140, avenue de Villiers, Paris.
1897. **Lejeune** (Georges), chef de fabrication à la brasserie Burgelin, à Nantes (Loire-Inférieure).
1889. **Leleu** (Henri), chimiste en chef des douanes, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Lengfeld** (M.-Félix), University of Chicago, à Chicago (Etats-Unis).
1893. **Lenoble** (E.), 28 *bis*, rue Négrier, à Lille (Nord).
1882. **Leperoq** (Gaston), 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1890. **Le Royer** (Alexandre), Dr ès sciences, 21, rue Tœpffer, à Genève (Suisse).
1881. **Léser** (Georges), Usine Girard, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1896. **Liagre** (Charles), à Boves (Somme).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Kharkoff (Russie).
1890. **Linebarger** (C.-E.), 2601 Calumit av., Chicago (Illinois), États-Unis.
1895. **Liotard**, pharmacien de 1re classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1895. **Lobry de Bruyn** (Dr C.-A.), 2, Parkstr 151, à Amsterdam (Hollande).
1883. **Louguinine**, docteur honoraire, professeur de thermochimie à l'Université de Moscou (Russie).
1887. **Louise**, professeur à la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
1884. **Loviton**, chimiste, Stradmann, 16, à Belfort (Territoire de Belfort).
1896. **Machado** (Virgilio), conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial, à Lisbonne (Portugal).
1896. **Machado** (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1897. **Maegherman** (Albert-Eugène), 40, boulevard des Écoles, à Lens (Pas-de-Calais).
1898. **Maillard** (Louis), préparateur à la Faculté de médecine, place Carnot, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1885. **Malbos** (Aimé), à Bessèges (Gard).
1888. **Malbot** (H.), chargé de cours à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).

Date de l'admission.

1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Ce, Virginia (États-Unis).

1895. **Manceau**, professeur au Collège d'Épernay (Marne).

1890 **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrède, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).

1896. **Marcourt** (Dr), médecin de la marine, à Diego Suarez (Madagascar).

1878. **Margottet**, recteur de l'Université de Lille (Nord).

1888 **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et Cie, usine de Varangéville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).

1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).

1886 **Martinon**, 152, cours Lafayette, à Lyon (Rhône).

1889 **Masset**, pharmacien de 1re classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).

1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, à Puteaux (Seine).

1887. **Meslans** (Maurice), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 9, rue Trouillet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Wilmersdorf b. Berlin Uhlandstrasse, 39 (Allemagne).

Michaud, 89, avenue de la République, à Aubervilliers (Seine).

1892. **Michel** (Edmond), préparateur à l'Institut chimique, 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Jarville, 33, rue du Montet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1888. **Minguin**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).

1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à la faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).

1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.

1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).

1897. **Montaland** (Louis), préparateur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).

1898. **Moreau**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).

1898. **Morel** (Albert), 15, rue Chazières (Croix-Rousse), à Lyon (Rhône).

1888. **Motte**, chimiste, à Dives-sur-Mer (Calvados).

1895. **Mourelo** (Jose Rodriguez), professeur assistant de chimie à l'École centrale des Arts-et-Métiers, 96, Calle de Serrano, à Madrid (Espagne).

1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).

1890. **Mouy**, pharmacien de 1re classe, à Senlis (Oise).

1887. **Müller** (J.-A.), Dr ès sciences, professeur, 6, rue Michelet, à Mustapha-Alger (Algérie).

1880. **Müller** (Paul), maître de conférences à la Faculté des sciences. Institut chimique de Nancy, 1, rue Granville (Meurthe-et-Moselle).

Date de l'admission.

1875. **Naudin**, Calle Isabel la Catholica, n° 6, Duplicada Santanda (Espagne).
1873. **Nilson** (Dr L.-F.), professeur, à Albano, Stockholm (Suède).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkov (Russie).
1897. **Pádova** (Robert), 397. rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1896. **Passy** (Jacques), 8, rue du Saut, à Grasse (Alpes-Maritimes).
1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
1892. **Paunesce**, 41, rue Printemps, Cracova (Roumanie).
1896. **Payeze**, pharmacien, à Guayaquil (République de l'Équateur).
1896. **Pechmann** (H. von), professeur de chimie organique à l'Université de Tubingen, Wurtemberg, Wilhemstrasse, 9 (Allemagne).
1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
1893. **Perrier** (Gustave), chef des Travaux chimiques à la Faculté des sciences et à l'École de médecine de Caen (Calvados).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1887. **Petit** (P.), professeur à la Faculté des sciences, 21, rue Baron-Louis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1894. **Petri**, administrateur des mines de Bouxwiller (Basse-Alsace).
1890. **Pictet** (Amé), 2, Terrasse Saint-Victor, à Genève (Suisse).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
1889. **Pilon** frères et **Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
1897. **Piollet** (Gaston), étudiant à l'Institut chimique, 4, rue de la Pépinière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1896. **Platt** (Charles), professeur de chimie et de toxicologie au Collège médical Hahnemann, à Philadelphie (États-Unis).
Plimpton (R.-T.), 23, Landowne Road, S. W London (Angleterre).
1894. **Pompeõ do Amaral** (Abelardo), 7, rua du Dr Costa Aguare Campinas, à Saint-Paulo (Brésil).
1894. **Porcher**, professeur de physique et de chimie à l'École vétérinaire de Lyon (Rhône).
1891. **Potylitzine**, professeur à l'Institut agronomique et forestière, Novo Alexandria, gouvernement Lublin (Russie).
1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
1895. **Pury** (Hermann de), professeur à Neufchâtel, Suisse.
1886. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
1886. **Quessaud** (J.), 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Raoult**, membre correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Recoura**, doyen à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique de la Côte-d'Or, 12, rue Pelletier-de-Chambure, à Dijon (Côte-d'Or).

Date de l'admission.	
1897.	**Renaud** (G.), pharmacien, à Claye-Souilly (Seine-et-Marne).
1878.	**Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1889.	**Rey Pailhade** (de), 18, rue St-Jacques, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888.	**Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Universite de Bruxelles (Belgique).
1897.	**Ribière**, pharmacien de 1re classe, préparateur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1883.	**Ricciardi** (Leonardo), professeur de chimie et directeur de l'Institut royal technique, à Girgente (Sicile).
1878.	**Richard** (J.-Auguste), Directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1892.	**Richard** (Camille), préparateur de chimie à l'Institut chimique de Nancy, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892.	**Riché**, à Lisores, par Lyons-la-Forêt (Eure).
1890.	**Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1880.	**Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1895.	**Robin** (Pierre), rue du Centre, à Digoin (Saône-et-Loire).
1897.	**Roca**, ingénieur civil à Castelnaudary (Aude).
1896.	**Rocha** (Joao), préparateur de chimie à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1887.	**Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 10, rue Saint Pierre, à Lyon (Rhône).
1882.	**Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 11, avenue de Laumière, à Paris.
1888.	**Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).
1893.	**Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n° 385, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).
1894.	**Romburgh** (van), directeur du Laboratoire de chimie de l'État, à Fji-Ken-Meuh, près Buitenzong (Ile de Java).
1865.	**Rosenstiehl** (Aug.), 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
1894.	**Rossel**, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse).
1881.	**Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1895.	**Rousset** (L.), préparateur à la Faculté des sciences, à Lyon (Rhône).
1883.	**Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1889.	**Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1884.	**Santos** (Ferreira dos), professeur à la Faculté de médecine, 84, rua dos Laranjeiras, à Rio-Janeiro (Brésil).
1874.	**Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1860.	**Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1897.	**Schmidt**, Pinole Contra Costa (Californie).
1877.	**Schœn** (C.), chimiste, 1, rue du Fossé, à Mulhouse (Alsace).
1880.	**Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).

Date de l'admission.

1896. **Secrétant** (Honoré), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).

1896. **Seiça** (Vicente Jose de), pharmacien en chef des hôpitaux, à Coimbre (Portugal).

1896. **Seigneuret** (Louis), 67, rue Sollier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, à Toulouse (Haute-Garonne).

1867. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).

1892. **Seyewetz** (A), chef des Travaux à l'École de Chimie industrielle de Lyon (Rhône).

1884. **Silva** (Antonio Joaquim Ferreira da), professeur à l'École polytechnique de Porto, rua da Santa Catharina (Portugal).

1895. **Silva** (Luiz Rebello da), professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne (Portugal).

1895. **Silva** (Wenceslau da), au Laboratoire de l'École polytechnique, à Porto (Portugal).

1893. **Silverio** (Nicasio), professeur à l'Université de la Havane (Cuba).

1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1re classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).

1868. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).

1891. **Sisley** (Paul), chimiste-coloriste à l'usine Renard-Villet et Bunand, 48, cours Morand, à Lyon (Rhône).

1890. **Soisbault**, pharmacien de 1re classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).

1897. **Soulard**, licencié ès sciences, pharmacien à l'hôpital Saint-André, à Bordeaux (Gironde).

1895. **Sousa Gomès** (Dr), professeur de chimie à l'Université de Coimbre (Portugal).

1883. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).

1896. **Steiner** (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et Cie, à Bâle (Suisse).

1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Washington (D. C. (États-Unis).

1897. **Stoklasa**, professeur de chimie à l'École polytechnique tchèque, à Prague (Autriche).

1887. **Storck** (Fritz), chimiste, Stefan Felmayer et Söhne, Stuhlweissenburg (Autriche-Hongrie).

1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).

1897. **Tailleur**, ancien professeur à l'École de médecine de Besançon, à Fontainebleau (Seine-et-Marne).

1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, à Nice (Alpes-Maritimes).

1897. **Tapia** (Francesco J.), professeur à la Faculté de médecine de Bogota (Colombie).

1897. **Teploff** (N.), colonel du Génie impérial russe, 15, rue Wladimirskaïa, à Saint-Pétersbourg (Russie).

1876. **Theye** (Dr Carlos), ingénieur, apartado n° 710, à la Havane (île de Cuba).

1896. **Thomas-Mamert**, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).

1881. **Tiemann** (Dr Ferd.), professeur à l'Université, Bendlerstrasse, 18, Berlin W. (Allemagne).

Date de l'admission.

1891. **Timofejew** (Dr Wladimir), professeur à l'Université de Kharkow (Russie).

1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Gœttingen (Allemagne).

1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).

1896. **Tranquille** (Michel), ingénieur des Ponts et Chaussées, à Aix (Bouches-du-Rhône).

1894. **Vaillant** (Victor), à la Faculté des sciences, 273, rue Nationale, à Lille (Nord).

1895. **Van de Velde** (A.), assistant à l'Université, 24, rue du Chantier, à Gand (Belgique).

1892. **Varenne**, 58, rue de Paris, à Pantin (Seine).

1885. **Vaudin** Lucien), pharmacien, à Fécamp (Seine-Inférieure).

1860. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1890. **Vèzes** (Maurice), maître de conférences à la Faculté des sciences, 15, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).

1895. **Vielle**, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax (Landes).

1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).

1895. **Vincent** (René), 25, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1896. **Vincent** (E.), prof. à la Faculté de médecine, à Dijon (Côte-d'Or).

1895. **Violette** (C.), Doyen honoraire de la Faculté des sciences de Lille, 43, rue Paton, à Lille (Nord).

1898. **Vittenet**, 114, rue de Créqui, à Lyon (Rhône).

1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).

1893. **Wahl** (André), chimiste à la Clayton Aniline Cie, à Clayton-Manchester (Angleterre).

1878. **Wassermann** (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris.

1894. **Weinberg** (G.), Ingénieur-chimiste de la Cie des forges et acieries de Donetz, à Droujkowka, gouvernement d'Ékaterinoslaff (Russie).

1895. **Weisberg** (J.), ingénieur chimiste, principal de la Société anonyme des Sucreries Henri Say, 26, boulevard Jacquard, à Calais (Pas-de-Calais).

1894. **Welt** (Mlle Ida), 14, rue du Mont-Blanc, à Genève (Suisse).

1896. **Wenge** (Dr Walter), Wilmersdorff Pilazbargerstrasse, 1, à Berlin (Allemagne).

1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Tomsk (Sibérie).

1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).

1895. **Westerbaan Muurling** (F.), à Krimpen-sur-Ysel (Hollande).

1896. **Whitney** (Dr W. R.), Mass. Institute of technology, Boston mass. (États-Unis).

1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).

1895. **Willemin** (Albert), préparateur à l'Institut chimique, 44, rue Sellier à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date de l'admission.

1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).

1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, East, 26th Street à New-York (États-Unis).

1883. **Zaboudski** (Grégoire G.), colonel d'artillerie, professeur à l'Académie d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).

1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).

1884. **Zarifopol**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).

1895. **Zorn**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).

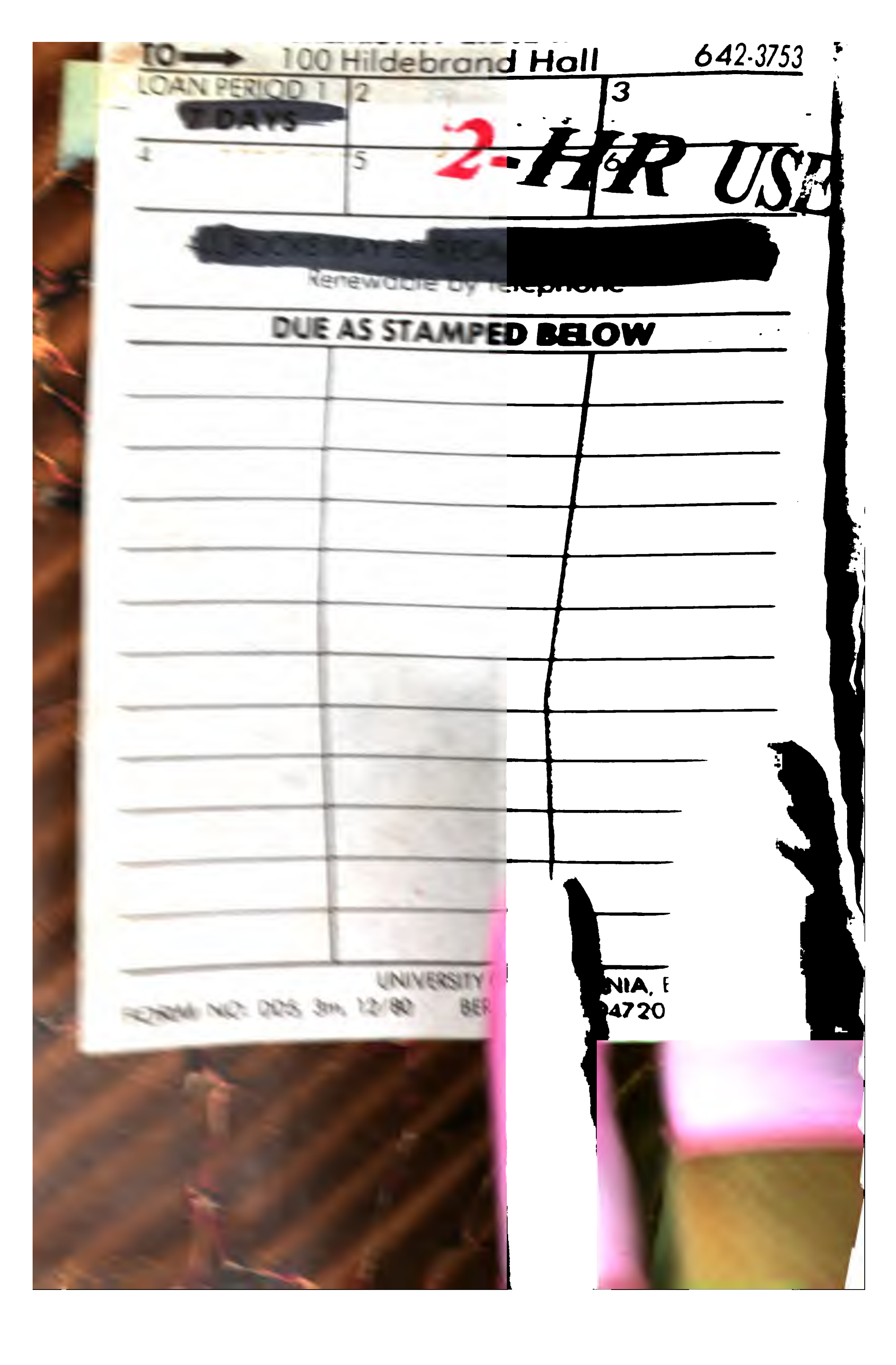
1892. **Zlotesco** (Nicolas N.), 90, Strada Isvor, à Bucarest (Roumanie).

MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.



Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 99.2.98


U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036525672



TO → 100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5	6

2-HR USE

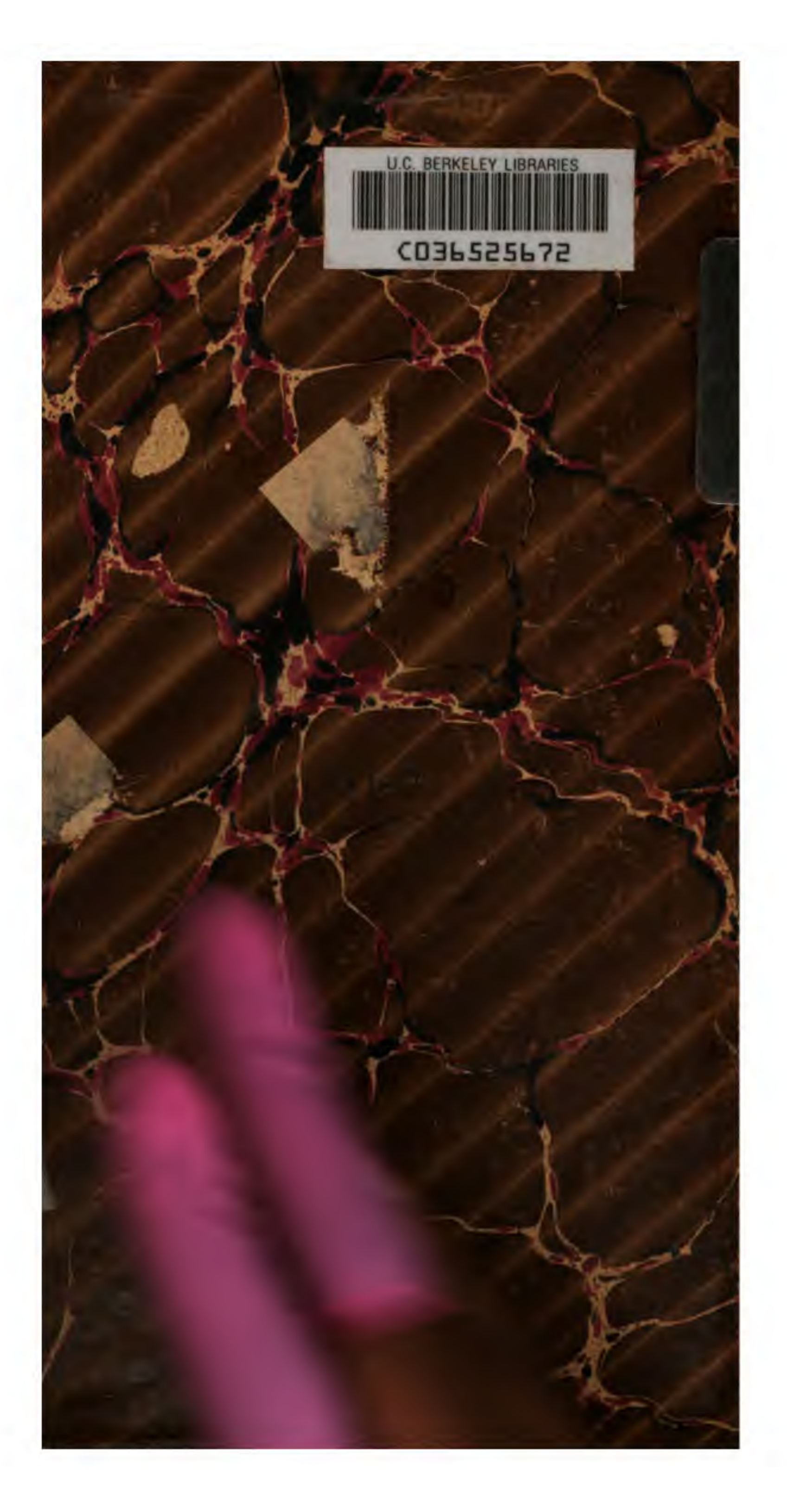
[redacted]

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY ... NIA, B...

FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BER... 94720


U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036525672